



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES
E INGENIERÍA METALÚRGICA**

TESIS DOCTORAL

**Efecto de la Molienda Mecánica en la
Síntesis y en las Propiedades Magnéticas de
Ferritas MFe_2O_4 (M=Mg y Ni)**

AUTORA: MARÍA EUGENIA RABANAL JIMÉNEZ

**DIRECTORES: Dr. JOSÉ MANUEL TORRALBA CASTELLÓ
Dr. ALEJANDRO VÁREZ ÁLVAREZ**

Leganés, 2002



**Dedicada de Todo Corazón,
a Sergio, María y Eva,
a mis padres y a mi hermana.**

Gracias.

Agradecimientos

En primer lugar quiero dar las gracias a mis dos directores, Alejandro y José Manuel, por todo lo que me habéis enseñado, y porque tengo en vosotros el modelo de cómo hacer las cosas con rigor y seriedad, aunque eso lleve mucho tiempo y duro trabajo. Y lo que es más importante, gracias por vuestro apoyo y amistad, porque más que mis directores os considero mis amigos, ya que vuestras palabras de aliento en los momentos más duros de este trabajo me han ayudado a sacar fuerzas y continuar. Muchas gracias de todo corazón.

Quiero dedicar también unas palabras a todos mis compañeros del departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid. Muchas gracias a Mónica, a Belén, a Lucas, a Dani, a Asún, a Dania, a Fran, a Patricia, a Miguel Ángel, a Juani, a Chema, a Diego, a Gemma, a Toñi, María (del CEU), Toni, Susana, Cristina, Berna, Juan Carlos Cabanelas, Juan Carlos Nieto, Olga, a Elisa, a Elena.... y a todos mis compañeros, que aunque no os nombre en algún momento me habéis apoyado con palabras de ánimo. Son muchos años, meses y días los compartidos con vosotros, y aunque el trabajo diario nos absorba y apenas tengamos tiempo de decirnos hola por los pasillos y laboratorios, muchas gracias, porque de alguna manera todos hacéis que el trabajo que hago me entusiasme.

Gracias, al Profesor Dr. Regino Saez Puché por su ayuda en la interpretación de los resultados en la caracterización magnética de las muestras sometidas al proceso de molienda mecánica y a Dr. Julio Romero por las medidas que ha realizado sobre mis muestras en el Servicio de Caracterización Magnética de la Universidad Complutense de Madrid.

Gracias, al Profesor Dr. Ulises Amador, de la Universidad San Pablo-CEU por sus enseñanzas en los ajustes de los patrones de difracción de rayos-X mediante el programa Fullprof.

Mi agradecimiento a JMD Coey por poner a mi disposición los equipos de caracterización magnética del laboratorio de Física Aplicada del Trinity College de Dublín.

Gracias al Laboratorio Químico Central de Armamento de la Maraños, por ofrecerme sus laboratorios para la caracterización de mis muestras. Gracias en particular a Alberto Pérez de Diego, y a Fuencisla, a Adela, a Antonio, a Balbina, a Ignacio y a Cele, ya que no olvidaré el tiempo que estuve trabajando con vosotros.

A mis amigos (Belén, Porritas, Raquel, Juanillo, Gema, Luismi, Olga, José, Nines, Mariano, M^a Ángeles, Amalia, Daniel, M^a Luz, José, Lorenzo y los pequeñazos que ya están, más los que están en camino) que se han preocupado de mi salud mental y física durante el desarrollo de esta Tesis. Muchas gracias por esas dosis de moral y ánimos que me transmitíais por teléfono, ya que vernos??? jera imposible!. Por cierto, ¿qué hacemos el próximo y los próximos fines de semana?. ¿Qué son las ferritas?. ¿Qué es eso de moler polvos magnéticos con bolas....?.

No quiero despedirme sin pedir perdón, mejor dicho, mil perdones, a mi familia: a Sergio (-por fin se acabó, te mereces el cielo y-), a mis dos grandes soles, María y Eva-lo mejor que me ha pasado en la vida- por los días que no hemos ido "a parque", por todas las horas colgada al ordenador, por el mal humor y el estrés acumulado, por todas las pizzas cenadas y , poretc., etc..... A mis padres y a mi hermana Marta- por vuestra infinita ayuda, sin vuestro apoyo no sé que hubiera pasado. Gracias también a Tomasa y Sergio, por su paciencia y su ayuda. Os quiero a todos.

Gracias.

Índice
de
Contenidos

Indice de Contenidos

Resumen.....I

Abstract.....III

I.- Objetivos-----1

II.- Introducción -----5

II.1 Materiales Ferrimagnéticos ----- 7

II.1.1 Historia de las ferritas----- 9

II.1.2 Clasificación de las Ferritas----- 10

II.1.2.1 Estructura tipo espinela ----- 12

II.1.2.2 Distribución de Cationes en las Espinelas ----- 17

II.1.2.3 Interacciones Magnéticas----- 21

II.1.3 Ferrita de Magnesio ----- 24

II.1.4 Ferrita de Níquel ----- 25

II.1.5 Propiedades y Aplicaciones ----- 27

II.2 Molienda Mecánica-Mecanosíntesis----- 30

II.2.1 Aleación Mecánica ----- 30

II.2.2 Mecanosíntesis ----- 32

II.2.3 Etapas en la Molienda Mecánica ----- 33

II.2.4 Equipo de Molienda ----- 36

II.2.5 Principales Variables del Proceso ----- 38

II.2.5.1 Temperatura de Molienda ----- 38

II.2.5.2 Relación masa bolas-polvo----- 39

II.2.5.3 Agente de control de proceso ----- 39

II.2.5.4 Proporción relativa de reactivos ----- 40

II.2.5.5 Diámetro de las bolas de molienda----- 40

II.3 Materiales Nanocristalinos ----- 40

II.4 Materiales Amorfos ----- 42

II.5 Mecanosíntesis para la Obtención de Nanocompuestos----- 43

II.6 Bibliografía ----- 45

III.-	<i>Parte Experimental</i>	<i>51</i>
III.1	<u>Preparación de las Muestras</u>	<u>53</u>
III.1.1	Síntesis por Molienda Mecánica de $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$	53
III.1.1.1	Preparación de la Mezcla	53
III.1.1.2	Tipos de Molinos	53
III.1.1.3	Variables del Proceso de Mecanosíntesis	53
III.1.1.4	Condiciones de Mecanosíntesis	54
III.1.2	Molienda Mecánica	56
III.1.2.1	Condiciones de la Molienda Mecánica	57
III.1.2.2	Recogida de muestras	58
III.2	<u>Caracterización</u>	<u>59</u>
III.2.1	Difracción de Rayos-X	59
III.2.1.1	Tratamiento de los datos de difracción: FULLPROF	59
III.2.2	Tamaño de Dominio Cristalino y Microdeformaciones	61
III.2.2.1	Determinación de la Anchura Instrumental	61
III.2.2.2	Anchura de la Muestra	62
III.2.2.3	Determinación del TDC y Microdeformaciones	62
III.2.3	Difracción de Rayos-X a Alta Temperatura	65
III.2.4	Análisis Termogravimétrico	65
III.2.5	Análisis termomagnetométrico, TGM	66
III.2.6	Propiedades Magnéticas	66
III.2.6.1	Medidas de la Susceptibilidad Magnética	66
III.2.6.2	Curvas de Histéresis a Temperatura Ambiente	67
III.2.6.3	Curvas de Magnetización a Baja Temperatura	67
III.2.7	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	68
III.3	<u>Bibliografía</u>	<u>69</u>
IV.-	<i>Resultados y Discusión</i>	<i>71</i>
IV.1	<u>Proceso de Mecanosíntesis</u>	<u>75</u>
IV.1.1	Caracterización de los Reactivos	77
IV.1.2	Condiciones Experimentales	79
IV.1.2.1	Ferrita de Magnesio	80
IV.1.2.2	Ferrita de Níquel	82

IV.1.3	Optimización del Proceso -----	84
IV.1.3.1	Ferrita de Magnesio -----	85
IV.1.3.2	Ferrita de Níquel -----	87
IV.1.4	Conclusiones Parciales -----	89
IV.2	<u>Molienda Mecánica</u> -----	91
IV.2.1	Muestras Policristalinas Iniciales -----	93
IV.2.2	Influencia de la Molienda -----	95
IV.2.2.1	Ferrita de Magnesio -----	95
IV.2.2.2	Ferrita de Níquel -----	99
IV.2.3	Conclusiones Parciales -----	105
IV.3	<u>Tamaño de Dominio Cristalino y Microdeformaciones</u> -----	107
IV.3.1	Mecanosíntesis -----	109
IV.3.1.1	Conclusiones Parciales -----	112
IV.3.2	Molienda Mecánica -----	113
IV.3.2.1	Formula de Scherrer -----	113
IV.3.2.2	Método de Williamson-Hall -----	123
IV.3.2.3	Programa Rietquan -----	130
IV.3.2.4	Comparación entre Métodos -----	132
IV.3.2.5	Conclusiones Parciales -----	139
IV.4	<u>Análisis Termogravimétrico</u> -----	141
IV.4.1	Caracterización de los reactivos -----	143
IV.4.2	Proceso de Mecanosíntesis -----	147
IV.4.2.1	Ferrita de Magnesio -----	147
IV.4.2.2	Ferrita de Níquel -----	151
IV.4.2.3	Monitorización de la Reacción -----	154
IV.4.2.4	Caracterización de los Residuos mediante DRX -----	156
IV.4.3	Molienda Mecánica -----	167
IV.4.3.1	Ferrita de Magnesio -----	167
IV.4.3.2	Ferrita de Níquel -----	168
IV.4.3.3	Caracterización de los Residuos mediante DRX -----	171
IV.4.4	Conclusiones Parciales -----	175



<u>IV.5</u>	<u>Análisis Termomagnetométrico. Temperatura de Curie</u>	<u>177</u>
IV.5.1	Mecanosíntesis	179
IV.5.1.1	Caracterización de los Reactivos Iniciales	179
IV.5.1.2	Ferrita de Magnesio	180
IV.5.1.3	Ferrita de Níquel	186
IV.5.1.4	Conclusiones Parciales	194
IV.5.2	Molienda Mecánica	197
IV.5.2.1	Ferrita de Magnesio	197
IV.5.2.2	Ferrita de Níquel	201
IV.5.2.3	Conclusiones Parciales	208
<u>IV.6</u>	<u>Caracterización Magnética</u>	<u>209</u>
IV.6.1	Susceptibilidad Magnética	211
IV.6.2	Curvas de Histéresis a Temperatura Ambiente	213
IV.6.2.1	Mecanosíntesis de $MgFe_2O_4$	213
IV.6.2.2	Molienda Mecánica	217
IV.6.3	Curvas de Histéresis a Baja Temperatura	221
IV.6.3.1	Ferrita de Magnesio	221
IV.6.3.2	Ferrita de Níquel	228
IV.6.4	Conclusiones Parciales	236
<u>IV.7</u>	<u>Distribución Catiónica durante la Molienda Mecánica</u>	<u>239</u>
IV.7.1	Ferrita de Magnesio	241
IV.7.2	Ferrita de Níquel	243
IV.7.3	Conclusiones Parciales	246
<u>IV.8</u>	<u>Microscopía Electrónica de Barrido</u>	<u>247</u>
IV.8.1	Mecanosíntesis	249
IV.8.1.1	Ferrita de Magnesio	249
IV.8.1.2	Ferrita de Níquel	251
IV.8.2	Molienda Mecánica	259
IV.8.2.1	Ferrita de Magnesio	259
IV.8.2.2	Ferrita de Níquel	261
IV.8.3	Conclusiones Parciales	268
<u>IV.9</u>	<u>Bibliografía</u>	<u>271</u>
<u>V.-</u>	<u>Discusión General</u>	<u>275</u>

<u>VI.-</u>	<u>Conclusiones</u>	<u>281</u>
<u>VII.-</u>	<u>Trabajo Futuro</u>	<u>285</u>
<u>VIII.-</u>	<u>Anexos</u>	<u>289</u>
<u>VIII.1</u>	<u>Análisis de la Distribución Catiónica mediante Difracción de Rayos-X.</u>	<u>291</u>
<u>VIII.2</u>	<u>Diagramas de Difracción</u>	<u>295</u>
<u>VIII.3</u>	<u>Evolución de las Curvas Termogravimétricas</u>	<u>302</u>
<u>VIII.4</u>	<u>Curvas de Histéresis</u>	<u>307</u>

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se estudia el proceso de molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades de materiales ferrimagnéticos blandos con estequiometría MFe_2O_4 . Se ha realizado dicho estudio para dos ferritas blandas, $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$, ambas con estructura espinela inversa.

Esta tesis consta de dos partes muy diferenciadas, una primera, en la que se ha analizado la influencia de las condiciones experimentales de molienda para la obtención de ferritas vía reacciones mecanoquímicas, y una segunda, en la que a partir de polvo policristalino, preparado mediante reacciones de estado sólido a altas temperaturas, se ha estudiado la influencia de la molienda mecánica., analizando la influencia de la relación de masa bolas-masa de polvo, material de los útiles de molienda y tipo de molino.

En los procesos de mecanosíntesis, primer gran apartado, se ha estudiado la influencia del tipo de molino empleado, material de la vasija y bolas, medio de la molienda (seco o húmedo) diámetro de bolas, etc. Para cada una de las series, con unas condiciones determinadas, se han extraído muestras a diferentes tiempos para la caracterización estructural y magnética. Se ha optimizado el proceso de mecanosíntesis tanto para la síntesis de $MgFe_2O_4$ como para $NiFe_2O_4$.

Por otra parte, se ha analizado la evolución con el tiempo de molienda de las muestras policristalinas de $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$. Se ha realizado una minuciosa caracterización estructural para explicar los cambios observados en las propiedades magnéticas debidas a modificaciones de la distribución catiónica o a la disminución del grado de cristalinidad.

En ambos apartados se ha evaluado el efecto de la contaminación, principal desventaja, inherente a los procesos de molienda, y se ha cuantificada en función de las condiciones de molienda: tipo de molino, diámetro de bolas, relación masa-bolas:masa-polvo, etc.

ABSTRACT

In this Thesis the influence of mechanical grinding process in the synthesis and the magnetic properties of soft magnetic ferrite materials with MFe_2O_4 stoichiometry have been studied. Two soft ferrites have been taken into account for the development of this study, MgFe_2O_4 and NiFe_2O_4 , both with an inverse spinel structure.

Two different parts comprises the development of this Thesis. First it has been analysed the influence of mechanical grinding parameters on obtained ferrite through mechanochemical reactions. The second part involves the study of mechanical grinding effect when a polycrystalline powder, obtained by high temperature solid-state reactions, is used as raw material. In this case, it has been analysed the influence of ball-powder mass ratio, as well as material of the milling equipment and type of mill.

Among mechanical synthesis restrictions it has been considered ball diameter, mill type, vessel and ball material, wet or dry milling process, etc. For each one of the series, under determined conditions, samples at different times for the structural and magnetic characterization have been extracted. The mechanical synthesis process, as much for the synthesis of MgFe_2O_4 like for NiFe_2O_4 , has been optimised.

On the other hand, the milling time evolution of polycrystalline samples, MgFe_2O_4 and NiFe_2O_4 , has been evaluated. A rigorous structural characterization has been made to explain the changes observed in the magnetic properties due to modifications of the cationic distribution or the decrease in crystalline degree.

In both sections, contaminations coming from the vessel and the balls has been considered, main disadvantage, inherent to the milling processes, and it has been quantified based on the conditions of milling: type of mill, diameter of balls, ratio mass:ball, etc.

I.- Objetivos

Actualmente están adquiriendo mucha importancia las tecnologías centradas en la obtención de nanomateriales, ya que dichos materiales están destacando en los últimos años por sus diferentes y excepcionales propiedades.

Por otra parte, las ferritas, materiales magnéticos blandos, han acompañado al desarrollo de las nuevas tecnologías en los últimos tiempos y han cobrado un papel importante en la industria de las telecomunicaciones, electrónica, etc. Además recientes estudios confirman el elevado interés en la obtención de materiales magnéticos blandos con tamaño nanométrico por sus excepcionales propiedades magnéticas.

Esta TESIS se enmarca en las líneas de trabajo que utilizan diferentes tecnologías como vía de síntesis y desarrollo de nuevos materiales. Se plantean como objetivos generales:

- * Estudiar el proceso de obtención, a temperatura ambiente, de óxidos mixtos de hierro y metales divalentes- Mg y Ni- con estructura espinela mediante *procesos de mecanosíntesis*. Dicho estudio se basará en:
 - Evaluar la influencia de las condiciones experimentales (tipo de molino, diámetro de bolas, relación masa-bola:masa-polvo, material de los útiles moledores, medio de molienda, ya sea seco o húmedo, y tiempo).
 - Monitorizar la reacción de síntesis mediante diferentes técnicas experimentales: difracción de rayos-X, análisis térmico y análisis termomagnetométrico.
 - Determinar las propiedades magnéticas del polvo de ferrita preparado, evaluando la temperatura de transición magnética, magnetización a saturación y campo coercitivo.
 - Analizar los cambios morfológicos y composicionales durante el proceso de mecanosíntesis.
 - Cuantificar el fenómeno de la contaminación.
- * Evaluar la influencia del proceso de *molienda mecánica* en el polvo policristalino de ferritas, MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , previamente preparadas mediante reacciones de estado

sólido, a altas temperaturas, con el fin de obtener fases magnéticas blandas en la escala nanométrica. Dicha evaluación consistirá en:

- Analizar la influencia de las condiciones experimentales de molienda (tipo de molino, material del contenedor y bolas, relación masa-bolas:masa-polvo, tiempo).
- Estimar los cambios estructurales a nivel de celdilla unidad, tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones.
- Determinar las distribuciones catiónicas en las muestras, existencia de reacciones orden-desorden, creación de subredes ferrimagnéticas, etc. durante la amorfización.
- Determinar la variación en las propiedades magnéticas, tales como temperatura de Curie, ciclos de histéresis, magnetización a saturación y campo coercitivo.
- Observar la formación de agregados y los cambios morfológicos producidos debidos a la molienda.
- Cuantificar la contaminación y su influencia en las propiedades finales.

II.- Introducción

II.1 Materiales Ferrimagnéticos

Las ferritas son materiales que pertenecen a un grupo muy importante y numeroso de materiales magnéticos, los ferrimagnéticos que, como los ferromagnéticos, poseen magnetización espontánea en ausencia de campo magnético y propiedades similares [1]. La mayor diferencia entre estos dos tipos de materiales (uno de ellos metal y otro cerámico) es que, dependiendo de la composición, la resistividad es entre seis y doce ordenes de magnitud más alta en los ferrimagnéticos que para los ferromagnéticos (Tabla II.1-I), además, su resistencia a la corrosión, su bajo precio. Esto ha dado a las ferritas ventajas importantes como materiales magnéticos para aplicaciones de alta frecuencia, aunque su magnetización de saturación es aproximadamente 1/5 de la de los ferromagnéticos [2]. Una importante diferencia, sin embargo, es que la magnetización espontánea es el resultado de dos subredes magnéticas opuestas, cada una de ellas con ordenamiento ferromagnético.

El primer material magnético conocido fue la “*piedra imán*” consistente en el mineral magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4 = \text{Fe}_3\text{O}_4$). El nombre del mineral y, por consiguiente, del “*magnetismo*”, proviene de Grecia, de la provincia de magnesia en Thessaly, donde la magnetita fue encontrada como un mineral natural y cuyos primeros observadores se quedaron fascinados por su fuerza atractiva y repulsiva. Thales de Mileto (624-547 ac.) describe que la interacción a distancia entre imanes era conocida antes del 800 ac.

Muchos ferrimagnéticos son óxidos, y por lo tanto aislantes o semiconductores, propiedad que es de gran importancia en aplicaciones prácticas que requieran altas frecuencias, donde las “*corrientes inducidas de Eddy*” deben ser minimizadas.

Las ferritas con estructura *espinela*, junto con los *granates* y *ortoferritas*, forman parte de lo que se denominan “ferritas blandas”. Desde el punto de vista magnético un material blando significa que posee facilidad para magnetizarse y desmagnetizarse, hecho que tiene mucha importancia en determinadas aplicaciones. Esta facilidad está reflejada en los ciclos de histéresis, que son estrechos y con bajos campos coercitivos. Naturalmente, es también deseable que posean elevadas magnetizaciones a saturación, m_s , lo que implicará alta permeabilidad magnética. En la Figura II.1-1 se presenta la curva de histéresis de un material ferromagnético (A) y la de un material magnéticamente blando (B).

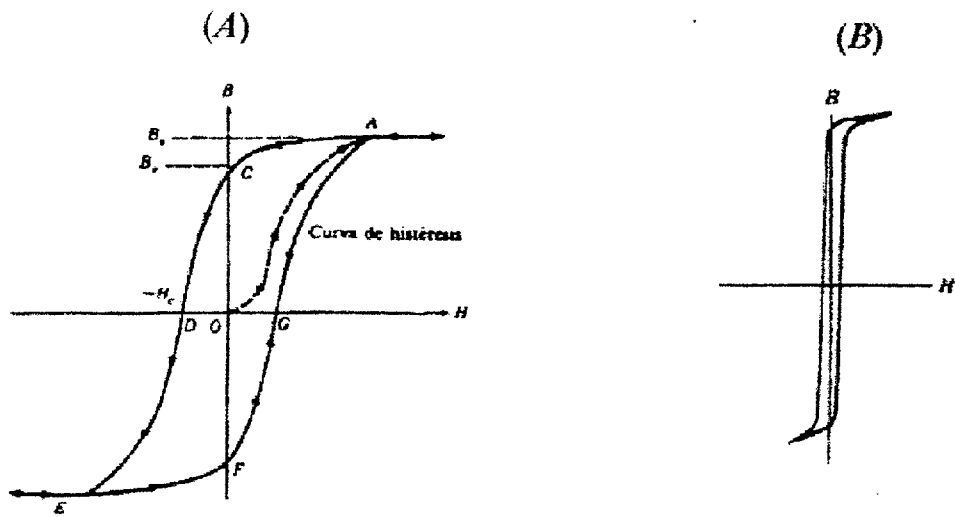


Figura II.1-1.- Curvas de histéresis. (A) Material ferromagnético en general; (B) Material magnéticamente blando.

Tabla II.1-I.- Datos de la densidad de flujo de saturación B_s , resistividad, ρ , y la temperatura de Curie (T_C) para diversos materiales magnéticos.

Material	B_s (T)	ρ (Ω cm)	T_C ($^{\circ}$ C)
Hierro (100%)	2.158	$9.6 \cdot 10^{-6}$	770
Hierro-4% Silicio	2.00	$60 \cdot 10^{-6}$	730
Cobalto (99.95%)	1.9	$6.3 \cdot 10^{-6}$	11221
Níquel (99.6%)	0.608	$8.7 \cdot 10^{-6}$	358
FeO Fe ₂ O ₃	0.60	$4 \cdot 10^3$	563-590
MnO Fe ₂ O ₃	0.52	10^4	295-303
NiO Fe ₂ O ₃	0.35	$8 \cdot 10^5$	575-597
CuO Fe ₂ O ₃	0.17	10^5	410-490
MgO Fe ₂ O ₃	0.14	10^7	325-440
Ferrita de MnZn	0.4-0.63	0.1-10	90-300
Ferrita de NiZn	0.3-0.4	10^6	100-500
Ferrita de MgMn	0.06-0.22	10^4 - 10^6	120-350
Ferrita de MgZn	0.24-0.27	10^7 - 10^8	150-160
Ferrita de Zn	0	$(4.5-8) \cdot 10^3$	---
BaO-6Fe ₂ O ₃	0.41	10^4 - 10^5	450
5Fe ₂ O ₃ ·3Y ₂ O ₃	0.17	10^{10} - 10^{12}	275

II.1.1 Historia de las ferritas

Las ferritas – a priori materiales cerámicos ferrimagnéticos – se han considerado materiales electrotécnicos muy importantes durante los últimos 50 años. Las primeras recopilaciones de trabajos sobre las ferritas datan de 1940 [3]. No obstante, el primer estudio sistemático de las relaciones entre la composición química y las propiedades magnéticas de varias ferritas fue realizado por Hilpert [4] en 1909. Hilpert preparó las ferritas con estructura espinela, de manganeso, cobre, cobalto magnesio y zinc, además de intentar preparar la de bario, calcio y plomo. Aproximadamente 20 años más tarde a los trabajos de Hilpert, Forestier [5], en Francia, comenzó un estudio químico sobre la preparación de varias ferritas y las medidas de la magnetización a saturación, así como de la medida de la temperatura de Curie. En 1932, los japoneses Kato y Takei [6], hicieron dos descubrimientos casi por casualidad. Su primer descubrimiento ocurrió al medir temperaturas de Curie de ferritas en campos magnéticos débiles usando una balanza magnética manual. Observaron que la solución sólida de magnetita (Fe_3O_4) y ferrita de cobalto se magnetizaba fuertemente a $\approx 300^\circ\text{C}$. Este primer imán de ferrita, de composición $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CoFe}_2\text{O}_4$, fue industrializado con el nombre “*OP magnet*” en 1935. El segundo descubrimiento surgió al encontrar que la mezcla de cantidades variables de ferritas con estructura espinela normal, apenas poseían magnetización, mientras que la mezcla de ferritas con estructura espinela inversa presentaba una fuerte magnetización. Inesperadamente, habían encontrado que la permeabilidad magnética de las ferritas mezcladas había aumentado más que en los 10 años anteriores. Esto fue el principio del desarrollo de las ferritas comerciales [7]. En ese mismo momento, Kato y Takei evaluaron las ferritas de Cu-Zn, que tenían las mejores propiedades. El mecanismo de la mejora de la magnetización por la adición a la ferrita de Zn fue explicado por Néel en 1948 [8].

Muchos investigadores de la empresa Philips, en Holanda, han aportado contribuciones muy valiosas en el desarrollo de la ciencia y tecnología de las ferritas. El trabajo de Verway y Heimann [9] sobre la distribución de iones en las posiciones octaédricas y tetraédricas en la estructura espinela ha contribuido de manera importante a la comprensión de las propiedades de las ferritas desde el punto de vista microscópico. A principios de 1935, Snoek [10] preparó ferritas de elevada permeabilidad y factor de pérdida bajo. En sus trabajos explicaba que tanto las ferritas de Mn-Zn y Ni-Zn tenían excelentes propiedades magnéticas y predijo que éstas serían en el futuro utilizadas en importantes aplicaciones electrónicas.

La invención, por Went y colaboradores en 1952, de los imanes basados en ferritas hexagonales, tales como los de bario y estroncio, fue otro de los hitos más importantes en el desarrollo de estos materiales ([11], [12]).

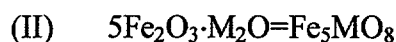
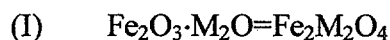
En Estados Unidos, muchos investigadores se dedicaron al estudio de las ferritas desde 1950 hasta 1970, y lograron destacados éxitos, tanto en el campo de la investigación básica como aplicada. El estudio básico de Anderson sobre la interacción de supercambio fue de gran ayuda para el estudio de las ferritas [13]. Además, el increíble desarrollo de la industria electrónica, por ejemplo, televisión, equipamiento en comunicaciones y computadoras, y de la industria de automoción, ha promovido el desarrollo de la industria de las ferritas en el mundo entero.

La edad de oro de las ferritas se encuentra entre 1935 y 1970, ya que en este periodo fue donde se produjeron los descubrimientos más importantes tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. Inicialmente se pensó que pasado este periodo la industria disminuiría, pero la situación es la contraria, ya que tanto las ferritas blandas, como las duras, son necesarias y está aumentando su desarrollo.

II.1.2 Clasificación de las Ferritas

Desde el punto de vista composicional, las ferritas son óxidos mixtos formados por Fe en estado de oxidación (III) Fe_2O_3 , y un óxido de otro metal MO_n : de modo que su fórmula general puede expresarse como " $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MO}_n$ ". Dependiendo del valor de n , de la naturaleza de M y de las proporciones relativas de los dos óxidos, aparecen distintos grupos estructurales de ferritas:

- a) Si $n=1/2$ – con M monovalente y generalmente alcalino - se originan dos tipos, según los valores de x e y :



Como ejemplos del caso (I), tendríamos la ferrita de $\alpha\text{-NaFeO}_2$, con superestructura del tipo NaCl [14], mientras que para el caso (II) podemos hablar del compuesto LiFe_5O_8 que presenta estructura espinela con valencia desordenada [15].

- b) Si $n=1$, nos encontramos ante la fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$, es decir MFe_2O_4 (que son ferritas con estructura espinela siempre que el radio de $\text{M} < 1\text{\AA}$). Por el contrario, si el radio de $\text{M} > 1\text{\AA}$, y si la relación es $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ (con $\text{M} = \text{Ba}$, Sr o Pb), estamos ante otra familia de composición nominal $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, que constituyen las hexaferritas o ferritas duras en alusión a su carácter como imanes y de estructura magnetoplumbita. Entre ellas está el $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ uno de los materiales más ampliamente utilizados como imán permanente, registro magnético, dispositivo de hiperfrecuencias....
- c) Si $n=3/2$, lo cual significa que M es trivalente, aparecen soluciones sólidas del metal M en el óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de estructura tipo corindón, que se puede representar por la expresión: $[\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x]^{3+}\text{O}_3$ y además se da la circunstancia de que el radio de M^{3+} sea mayor que el de Fe . Cuando los radios iónicos son lo suficientemente distintos, y para el caso particular de $x=1$, los cationes se ordenan dando lugar a la estructura ilmenita (FeTiO_3). Cuando M es un metal de transición interna o lantánido, se originan compuestos de fórmula general $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$ es decir, $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, que presentan estructura tipo granate, con numerosas aplicaciones industriales como dispositivos en tecnología de microondas, burbujas magnéticas, etc.... Un tercer tipo estructural aparece cuando la relación es $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}_3$, o lo que es lo mismo MFe_2O_3 (con $\text{M} =$ tierra rara o ytrio), de estructura tipo perovskita. Se les llama también ortoferrita.

En lo que se refiere a sus propiedades, todas las ferritas presentan las siguientes características generales:

- I. El esqueleto está formado por iones oxígeno en empaquetamiento compacto, bien cúbico, bien hexagonal o bien mixto.
- II. Dichas asociaciones de oxígenos delimitan los sitios cristalográficos tetraédricos y octaédricos, en donde se sitúan los iones metálicos. Los oxígenos pueden sufrir ligeros desplazamientos en el empaquetamiento compacto por la presencia de los cationes.
- III. Los iones metálicos (Fe o cualquier otro), son siempre sustituibles y a veces ampliamente, por iones de naturaleza semejante o de radios próximos dando lugar a soluciones sólidas más o menos complejas.
- IV. En todos los casos figura, al menos, un átomo portador de momento magnético efectivo $5\mu_B$; si, además, el metal M presenta también estructura electrónica

incompleta (transición o lantánido) la contribución magnética suplementaria puede dar lugar a fenómenos de tipo cooperativo (ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, etc...), de gran interés y con múltiples aplicaciones.

Atendiendo al comportamiento magnético existen dos tipos de ferritas comerciales:

- *Ferritas Blandas*, distinguiéndose a su vez entre las ferritas con “**estructura cúbica tipo espinela**”, tales como las soluciones sólidas de ferritas NiZn-, MnZn- y MgMnZn, y otras con estructura cúbica tipo granate, útiles en aplicaciones de microondas. Presentan coercitividades inferiores a 100 A/cm.
- *Ferritas Duras*, con la estructura tipo magnetoplumbita (simetría hexagonal) tales como las hexaferritas de Ba y Sr. Presentan coercitividades superiores a 100 A/cm.

II.1.2.1 Estructura tipo espinela

Los materiales que cristalizan en la estructura espinela, o estructuras cercanas a ésta, tienen la fórmula general, MFe_2O_4 ($=AB_2O_4$), con los iones metálicos más pequeños M y Fe ocupando determinados sitios intersticiales entre los iones más grandes de oxígeno (el radio iónico de O^{2-} es 1.32Å) que forman un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (FCC). M es un metal de transición divalente, donde M es Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu, Mg o Cd.

La fórmula general de los óxidos con esta estructura se puede expresar como: $M_pM'_{3-p}O_4$; el equilibrio electrostático exige que: $mp+m'(3-p)=8$, siendo m y m' las cargas de los iones M y M' respectivamente. Según los valores de m, m' y p aparecen diferentes clases de espinelas, las cuales quedan recogidas en la Tabla II.1-II.

Las espinelas de las clases I, II y III, son llamadas también, espinelas 2,3; 2,4 y 1,6, respectivamente, en alusión a las cargas de los iones; de ellas las 2,3 constituyen el grupo más abundante, aproximadamente el 80% del total. En él estarían las ferritas espinela estudiadas en esta memoria y se podría formular como MFe_2O_4 ($M=Mn^{II}$, F^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Mg^{II} o Cd^{II}). Por otro lado, las espinelas clase IV y V son un tipo especial de espinelas con defecto específico (valencia desordenada o vacantes catiónicas).

Tabla II.1-II.- Clases de Espinelas.

Clase	p	m	mp	3-p	m'	m' (3-p)	Ejemplo
I	1	2	2	2	3	6	NiFe ₂ O ₄ MgFe ₂ O ₄
II	2	2	4	1	4	4	Mg ₂ SnO ₄
III	2	1	2	1	6	6	Ag ₂ WO ₄
IV	1/2	1	1/2	5/2	3	15/2	LiFe ₅ O ₈
V	1/3	0	0	8/3	3	8	γ-Fe ₂ O ₃

También es posible preparar espinelas ferrimagnéticas que son soluciones sólidas de dos o más ferritas, como por ejemplo, Mn-Zn, Ni-Zn, con muchas aplicaciones comerciales. Además, a veces es posible que M sea una mezcla de iones que tengan una valencia media de 2, por ejemplo, Li⁺ y Fe³⁺ en Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄.

Todas las espinelas están caracterizadas por una celda cúbica con un parámetro de red a_0 en torno a 8 Å. Una manera sencilla de entender la estructura correspondiente a la clase I es considerar la celda unidad cúbica como una subred que contiene 8 fórmulas unidad AB₂O₄ (A es un catión divalente y B uno trivalente, que en nuestro caso siempre será el hierro) o sea A₈B₁₆O₃₂. Los 32 iones oxígenos se encuentran en empaquetamiento cúbico compacto casi perfecto, generando sesenta y cuatro posiciones tetraédricas y treinta y dos octaédricas, de las cuales, la octava parte de las primeras y la mitad de las segundas están ocupadas (8 tetraédricos y 16 sitios octaédricos). La estructura está estrechamente relacionada con la del cloruro de sodio y con la del sulfuro de zinc cúbica. En efecto, en la Figura II.1-2, los pequeños cubos de tipo B tienen estructura cloruro sódico y los cubos tipo A de sulfuro de zinc. La estructura puede ser considerada como una distribución alternada de fragmentos de estas dos estructuras [21]. Esta celda unidad queda pues constituida por 8 cubos que contienen tetraedros AO₄ y cubos B₂O₄ distribuidos alternativamente; los aniones ocupan vértices alternados en ambos cubos, mientras que los cationes se sitúan en los vértices no ocupados por aniones en el caso de las unidades B₄O₄ y en el centro del cubo en el caso de las AO₄.

Las distancias entre primeros vecinos A y B son:

$$r_{AB}=0.414a_0; \quad r_{BB}=0.353a_0; \quad r_{AA}=0.432a_0$$

Con respecto a los iones oxígenos, cada ion A está rodeado de cuatro oxígenos dispuestos tetraédricamente a una distancia $0.216a_0$ y cada ion B está rodeado de seis dispuestos octaédricamente a una distancia de $0.250a_0$.

La celda unidad de la espinela pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (Nº 227-Tablas Internacionales de Cristalografía). Las posiciones atómicas ocupadas vienen recogidas en la Tabla II.1-III, si se toma como origen de coordenadas la posición $8a$ ($\bar{4}3m$), situada a $(-1/8, -1/8, -1/8)$ del centro de simetría $\bar{3}m$ (posición 16d).

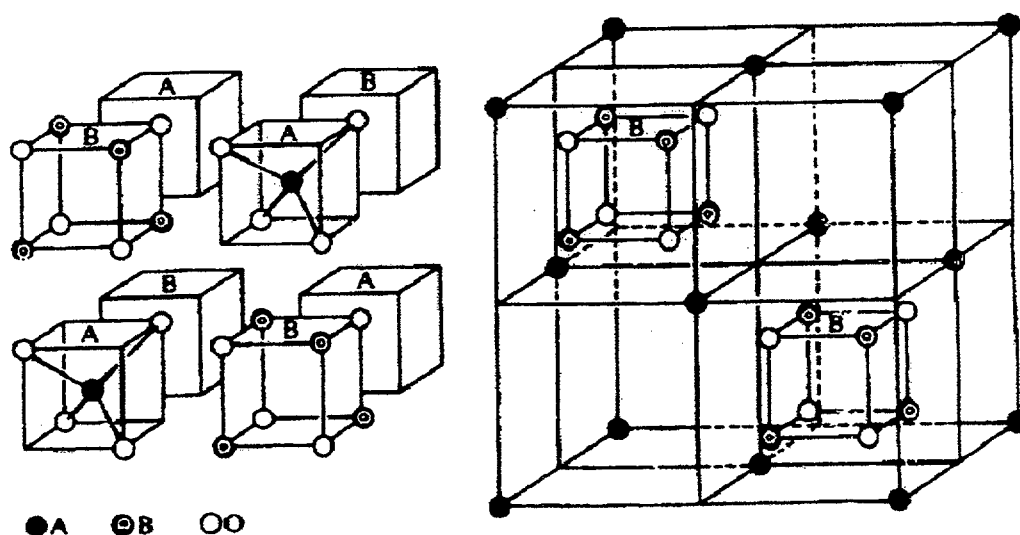


Figura II.1-2.- Estructura Espinela ([22]).

Como puede observarse, los aniones ocupan posiciones especiales que dependen de un parámetro u llamado de posición del oxígeno. Se define u como la distancia entre un plano catiónico (001) de la subred tetraédrica y un segundo plano de la subred aniónica (001); dicha distancia se expresa en unidades de a_0 - parámetro de red -; en la Figura II.1-3 se muestra una representación de dicho parámetro. En la estructura ideal, $u=0.375$, si el origen es el centro de un tetraedro ocupado, (o bien, $u=0.250$, si se toma como origen la posición octaédrica), pero en la estructura real, $u \neq 0.375$, ya que el empaquetamiento cúbico compacto de los aniones se va a deformar en mayor o menor grado para acoplar a los cationes. Así, si un catión voluminoso se aloja en un h_t , los cuatro aniones que los rodean tienen que alejarse de la posición ideal para acomodar el tamaño del catión. Este desplazamiento de los aniones, que se produce en la dirección diagonal del cubo, origina un aumento de volumen de los h_t sin

perjuicio de la simetría $\bar{4}3m$ - y una disminución de volumen en los h_o -conservando igualmente su simetría $\bar{3}m$ -. La longitud de las seis aristas comunes con octaedros adyacentes se hace menor con relación a las aristas no compartidas. Debido a la regularidad de esta distorsión la simetría global permanece cúbica.

Tabla II.1-III.- Posiciones atómicas de la estructura espinela.

8 Cationes en coordinación tetraédrica (8a) $\bar{4}3m$	0,0,0;	$1/4, 1/4, 1/4$;
16 Cationes en coordinación octaédrica (16d) $\bar{3}m$	$5/8, 5/8, 5/8$; $7/8, 5/8, 7/8$;	$5/8, 7/8, 7/8$; $7/8, 7/8, 5/8$
32 Aniones (32e) $\bar{3}m$	u, u, u ; $1/4 - u, 1/4 - u, 1/4 - u$; $\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$; $1/4 + u, 1/4 - u, 1/4 + u$;	$\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$; $1/4 - u, 1/4 + u, 1/4 + u$; $\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$; $1/4 + u, 1/4 + u, 1/4 - u$;

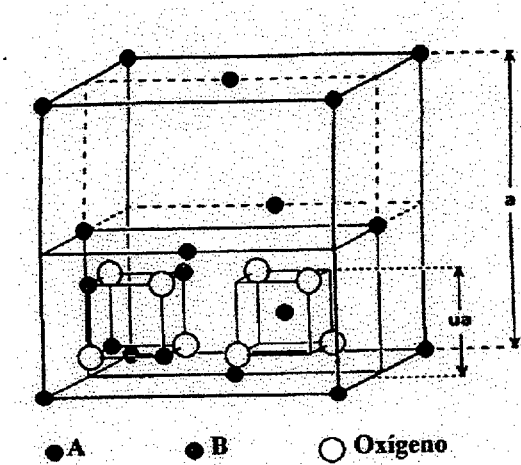


Figura II.1-3.- Dos octantes en la celda unidad de la espinela, mostrando el parámetro de posición del oxígeno (u).

Para valores de u distintos del ideal, las distancias X-X, A-A y B-B (X representa el anión) son función de los parámetros a_0 y u, tal y como se observa en la Tabla II.1-IV. Hay que tener en cuenta que las ecuaciones que se representan en dicha tabla están deducidas y

expresadas tomando el origen en la posición octaédrica, por lo que el valor de u ideal al que se refieren no es 0.375 sino 0.250, lo cual, aunque no afecta al razonamiento general, ha de tenerse en cuenta para verificar los valores numéricos que se exponen.

Si se designa por r la relación entre las distancias B-X y A-X de la Tabla II.1-IV, es posible expresar el parámetro u en función de r a través de la ecuación:

$$u = \frac{3r^2 - 8 + \sqrt{33r^2 - 8}}{24(r^2 - 1)} \quad (1)$$

y que con la distancia $AX = a_0 \sqrt{3}(u - 1/8)$, permite deducir la ecuación:

$$a_0 = \frac{(r^2 - 1)8\sqrt{3}}{(\sqrt{33r^2 - 8}) - 5} AX \quad (2)$$

Cuando $u=0.250$, AX es $a_0 \sqrt{3}/8$ y BX es $a_0/4$, se obtiene la igualdad:

$$a_0 = 8/3 \left(\frac{AX}{\sqrt{3}} + BX \right) \quad (3)$$

Tabla II.1-IV.- Distancias interatómicas en espinelas AB_2X_4 .

TETRAEDROS		OCTAEDROS	
A-X	$a_0 \sqrt{3}(u - 1/8)$	B-X	$a_0(3u^2 - 2u + 3/8)^{1/2}$
X-X	$a_0 \sqrt{2}(2u - 1/4)$	X-X*	$a_0 \sqrt{2}(3/4 - 2u)$
A-A	$a_0 \sqrt{3/4}$	X-X**	$a_0(4u^2 - 2u + 3/8)^{1/2}$
		B-B	$a_0 \sqrt{2/4}$

(* = arista común a dos octaedros; ** = arista no compartida)

Hill y colaboradores [20], han realizado un estudio sobre un número considerable de compuestos con estructura espinela a fin de determinar las relaciones entre los parámetros a_0 y u con los radios de los cationes y la presencia de fuerzas covalentes. Cuando toman en la ecuación (3),

$$AX = r_X + r_A \quad \text{y} \quad BX = r_X + r_B,$$

siendo r_X , r_A y r_B los radios de Shannon y Prewitt [23] del ion óxido para coordinación cuatro y los de los iones en posiciones tetra y octaédrica respectivamente, resulta que los valores del parámetro reticular a_0 calculados con la ecuación (2) coinciden prácticamente con los

determinados experimentalmente. Con respecto al parámetro u la coincidencia es buena pero algo menor si se comparan los valores experimentales con los calculados mediante la ecuación (1). De todo ello, los autores deducen que en las espinelas las constantes de red son una función sencilla de los radios iónicos efectivos de los cationes en posiciones tetraédricas y octaédricas, y esencialmente independientes de las electronegatividades de los mismos. Esto equivale a decir que no existen en los óxidos de esta estructura interacciones covalentes, siendo, por tanto, básicamente el modelo iónico el que mejor explica la estructura.

Cuando $u=0.2625$ (o sea 0.3875 si se toma el origen de un tetraedro ocupado) se observa, según se analizan los datos de la Tabla II.1-IV, que las distancias AX y BX se igualan. Si $u<0.2625$ la distancia BX es menor que AX, y cuando $u<0.250$, no sólo la longitud del enlace del octaedro es mayor que la del tetraedro, sino que las distancias XX* (entre aristas compartidas por octaedros) se hacen mayores que las distancias XX** (entre aristas no compartidas). En cambio, para valores de $u>0.2625$, resulta mayor AX. En la mayoría de las espinelas el valor de u oscila entre 0.250 y 0.269 o, lo que es lo mismo, entre 0.375 y 0.394 tomando el origen en el tetraedro. En resumen, toda desviación del valor de u con respecto del ideal no es sino el ajuste de la estructura para adaptarse a las diferencias de los radios de los cationes tetraédricos y octaédricos.

II.1.2.2 Distribución de Cationes en las Espinelas

La distribución de los cationes metálicos en la espinela, AB_2O_4 ($=MFe_2O_4$), puede ser de distintas formas:

-Normal: donde los cationes A^{2+} están en las posiciones tetraédricas, mientras que los dos cationes B^{3+} se sitúan en los sitios octaédricos. Para ofrecer una indicación de la distribución iónica los corchetes son generalmente usados para representar los sitios octaédricos, o sea $A[B_2]O_4$. La espinela normal típica es $MgAl_2O_4$, mineral que da nombre a la estructura cristalográfica *espinela*. Otras espinelas normales son: $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, y $ZnAl_2O_4$. Además, ésta es la estructura observada para las ferritas de $ZnFe_2O_4$ y $CdFe_2O_4$, ambas no magnéticas.

-Inversa: en este caso, el catión A^{2+} y uno de los cationes B^{3+} están en las posiciones octaédricas, mientras que el segundo catión B^{3+} ocupa un sitio tetraédrico. Esta configuración se muestra como $B[AB]O_4$, donde A es Mn^{2+} , Fe^{2+} ,

Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} o Mg^{2+} . Esta es la estructura más común y es observada para FeMgFeO_4 , FeTiFeO_4 , Fe_3O_4 , ZnSnZnO_4 , FeNiFeO_4 , y para otras muchas ferritas importantes por sus propiedades magnéticas [24].

Sin embargo, se ha observado que muchos compuestos no adoptan ninguna de estas dos configuraciones que podemos considerar extremas y entre las que cabe un gran número de posibilidades, sino que presentan alguna de estas distribuciones intermedias.

-Intermedia o mixta: en algunos sistemas y, en particular a alta temperatura, los cationes se distribuyen aleatoriamente entre los sitios octaédricos y tetraédricos de forma desordenada. Para cuantificar esta situación se define el parámetro λ que corresponde a la fracción de cationes trivalentes en posición tetraédrica, o bien, el llamado grado de inversión δ que equivale a 2λ . Obviamente, en una espinela normal $\delta=\lambda=0$ y en una inversa $\delta=1$ y $\lambda=0.5$, podemos expresar la configuración como: $(\text{B}_\delta\text{A}_{1-\delta})_o [\text{A}_\delta\text{B}_{2-\delta}]_t\text{O}_4$. Debería notarse que γ no puede ser considerada como una propiedad intrínseca de la espinela ya que ésta puede ser alterada por tratamiento térmico. Un ejemplo es el NiMnO_4 , donde δ tiene un valor de ≈ 0.93 después de un enfriamiento lento, pero es menor que 0.75 después de un enfriamiento rápido desde los 950 °C hasta temperatura ambiente.

La variación de λ con la temperatura obedece a la expresión:

$$\frac{(1-\lambda)(1-2\lambda)}{2\lambda^2} = e^{-E/RT}$$

siendo E, el aumento de energía que resulta de intercambiar un determinado catión desde las posiciones octaédricas a las tetraédricas.

La distribución de los cationes en la estructura es compleja e intervienen multitud de factores. Para dar una explicación al por qué de una distribución determinada, habrá que tener en cuenta la configuración que suponga un valor mínimo de energía libre en el equilibrio del sistema.

Los principales factores que intervienen son, entre otros, el tamaño de los iones, la energía de estabilización del campo del cristal, la energía reticular, los efectos de covalencia y

polarización, y la temperatura. Sin embargo, la acción conjunta de ellos resulta con frecuencia demasiado difícil de predecir, a veces por el efecto contrapuesto de algunos de los factores, a veces por la imprecisión que se comete al analizarlos individualmente; no obstante, se pueden extraer algunas tendencias generales.

En lo que se refiere al tamaño de los cationes con un radio iónico entre 0.414 y 0.732 nm presentan preferiblemente coordinación octaédrica, mientras que los cationes menores, con radios entre 0.225 y 0.414, ocuparán preferiblemente posiciones tetraédricas. Como los cationes trivalentes, son con frecuencia más pequeños que los divalentes, existirá en ellos, una tendencia a ocupar las posiciones tetraédricas; pero por otra parte no hay lugares tetraédricos para alojar a todos los cationes tetraédricos, sino que como máximo sólo cabrían la mitad, la otra mitad habrá de competir con los cationes divalentes por las posiciones octaédricas. Tener en cuenta sólo este aspecto, nos induciría a pensar que sólo existen espinelas inversas, cosa que no es cierta.

En lo referente a la Teoría del Campo del Cristal (TCC) como otro de los factores, se conoce que cuando un catión con electrones en orbitales **d** se ve sometido a una determinada distribución de cationes a su alrededor, por acción de las interacciones electrostáticas entre ambos, se rompe la degeneración existente entre dichos orbitales **d**, adquiriendo distintas energías en función del entorno.

La Tabla II.1-V muestra la energía de estabilización del campo del cristal (EECC) en unidades Δ_0 (coordinación octaédrica) para algunos de los iones que aparecen con más frecuencia de la espinela. Cuando estos iones están enlazados a iones óxido, la fuerza del campo cristalino de los oxígenos es tal que la mayoría aparecen en estado de espín elevado (campo débil), tanto en coordinación tetraédrica como octaédrica. De la Tabla II.1-V se deduce que cationes, como por ejemplo Ni^{2+} , muestran una fuerte tendencia a situarse en posición octaédrica, debido a la elevada EECC que presenta; en consecuencia, cuando este ion esté asociado a otro trivalente, como por ejemplo Fe^{3+} , la energía hará que se formen espinelas inversas, ya que en particular, el ion Fe^{3+} , se muestra insensible a uno u otro entorno por presentar una EECC igual a cero. Obviamente en el caso de Mg con configuración d^0 , tampoco se podrá distinguir preferencia por una u otra coordinación, habrá que tener en cuenta la naturaleza del otro ion.

Tabla II.1-V.- Energía de estabilización del campo del cristal (Δ_0).

Electrones d	Ion	Configuración electrónica	Energía Estabilización (Δ_0)
0	Mg ²⁺	(t _{2g}) ⁰ (e _g) ⁰	0
4	Mn ³⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ¹	3/5
5	Fe ³⁺	(t _{2g}) ³ (e _g) ¹	0
6	Fe ²⁺	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	2/5
	Co ³⁺	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	2/5
7	Co ²⁺	(t _{2g}) ⁵ (e _g) ²	4/5
8	Ni ²⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ²	6/5
10	Zn ²⁺	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ⁴	0

Otra consecuencia del efecto de la TCC que conduce en ciertos casos a la aparición de distorsión sobre la estructura original, es el llamado efecto “Jahn-Teller”, que lleva consigo la deformación de los poliedros de coordinación. Se produce cuando a una configuración de alta simetría (octaédrica) corresponden estados degenerados, los ligandos tienden a romper la degeneración por la adquisición de una simetría menor, con la consiguiente disminución de energía para el sistema. De esta forma, y en función de la ocupación de los orbitales d, se producirá un alargamiento o un acortamiento de los octaedros. Por ejemplo, si los aniones situados en el eje z se alejan, los orbitales t_{2g} se desdoblarían en dos niveles disminuyendo en energía todos los orbitales con componente z (d_{xz} y d_{yz}) y aumentando la del orbital d_{xy}; por parte de los orbitales e_g el desdoblamiento se haría disminuyendo la energía del orbital d_{z²} y aumentando la del d_{x²-y²}.

Otros autores como Navrotsky y Kleppa [25] basándose en la determinación calorimétrica de la entalpía de la transformación:



obtienen las preferencias por las posiciones octaédricas y tetraédricas de los correspondientes a otros cationes di y trivalentes en la estructura espinela. Estos resultados permiten avanzar el comportamiento de cationes como Zn²⁺, Mg²⁺ o Fe³⁺, que no tienen EECC. Determinaron, como el Fe³⁺ tiene preferencia por las posiciones tetraédricas, frente a Ni²⁺; o también que las diferencias de energía entre aquél y Mg e incluso Zn²⁺ son pequeñas, siendo para los tres la coordinación tetraédrica la preferida. Este nuevo criterio, es válido cuando las diferencias de energía, por una u otra coordinación, sean grandes. Para diferencias pequeñas son predecibles distribuciones intermedias.

Refiriéndonos al concepto de energía reticular, para una distribución de espinela normal, el valor de la constante de Madelung será distinto que si se adopta la configuración de espinela inversa. A igualdad de los demás factores la configuración con una constante mayor será la más estable, ya que esto implica menor energía reticular. Existen varios trabajos, en los que se ha calculado la constante para espinelas 2,3. Los datos indican que, para valores de $u > 0.379$, la configuración normal tiene una constante mayor. Sin embargo, para iones con simetría esférica d^0 o d^{10} , donde los efectos del campo cristalino no se impone, la preferencia por la estructura normal que predice el valor de la constante de Madelung, se puede invertir por iones (como Fe^{3+}) que manifiestan tendencia a ocupar posiciones tetraédricas, dando así espinelas inversas (como en el caso de la ferrita de magnesio, $MgFe_2O_4$).

Para analizar el efecto de la polarización del anión, según la disposición de aniones y cationes en la estructura espinela, se favorece la presencia de los iones con menor carga en las posiciones tetraédricas y de los iones con mayor carga en las posiciones octaédricas, especialmente en espinelas 2,3. Es frecuente observar que, en circunstancias en las que los demás factores estén equilibrados, los efectos de polarización (covalencia) son determinantes.

En general, la distribución de los cationes depende del tratamiento térmico. A altas temperaturas todas las espinelas tienden a un reparto estadísticamente desordenado de sus cationes formándose espinelas mixtas. Esto puede analizarse desde el punto de vista termodinámico, pensando que la estructura más estable será aquella que minimice la función de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$); el aumento de la temperatura aumenta el término negativo, con lo que el desorden aumentará la estabilidad final.

El fenómeno orden-desorden es en parte reversible, lo que indica que existe, a cada temperatura, un equilibrio con determinada distribución de cationes; este fenómeno por otra parte, no implica la aparición de nuevas fases, ni la modificación del grupo espacial, ni cambio brusco en el volumen molar, pues es una transición de segundo orden.

II.1.2.3 Interacciones Magnéticas

En las espinelas ferrimagnéticas, la distribución de los iones en los sitios octaédricos y tetraédricos es de una importancia crítica, debido a que sus propiedades magnéticas dependen de la interacción entre los iones de ambas posiciones.



Las ferritas espinelas constituyen los primeros ejemplos de materiales con los que Néel explico su teoría del antiferromagnetismo. Para explicar las propiedades de estos compuestos postuló el ferrimagnetismo, que no es otra cosa que una extensión del antiferromagnetismo.

El ferromagnetismo y el antiferromagnetismo son fenómenos relacionados con una fuerte interacción entre los espines de los átomos superior a la energía térmica, que determinan la orientación paralela o antiparalela de éstos en el cristal, por debajo de los puntos de Curie y de Néel [27]. Dichos puntos marcan la transición al estado paramagnético.

Un material ferrimagnético es aquel que por debajo de cierta temperatura posee magnetización espontánea que proviene del acoplamiento de los espines. El modelo más sencillo supone la existencia de dos subredes cuyos espines tienden a ser antiparalelos (si bien dentro de cada subred la interacción es ferromagnética); como el momento es distinto para cada subred, del acoplamiento resulta una magnetización neta.

Al considerar los diferentes iones metálicos situados en la estructura espinela, los portadores de momento magnético van a ejercer unos sobre otros interacciones a través de los iones oxígeno que actúan como intermediarios (interacción de superintercambio). Los iones en los sitios **A**, por ejemplo, ejercen su interacción sobre otros iones en **A** y por otra, sobre los iones de los sitios **B**. Estas interacciones, llamadas de canje o intercambio, se traducen por la existencia de campos moleculares o campos de Weiss.

Sea \vec{M}_A la imantación de los iones en los sitios **A** y \vec{M}_B la correspondiente a los sitios **B**, el campo H_A que se ejerce sobre los iones en los sitios **A** será:

$$\vec{H}_A = n_{AA} \vec{M}_A + n_{AB} \vec{M}_B$$

siendo n_{AA} y n_{AB} , los coeficientes de interacción entre los iones **A** de una subred y los iones **A** y **B** de otra.

De igual modo, el campo de Weiss que actúa sobre los iones en los sitios **B** vendrá dado por la ecuación:

$$\vec{H}_B = n_{AB} \vec{M}_A + n_{BB} \vec{M}_B$$

en la que n_{BB} representa el coeficiente de interacción entre los iones **B**.

En el caso de las espinelas directas, n_{AA} y n_{AB} son positivas, mientras que n_{BB} es negativo. Dicho de otro modo, los momentos de los iones en las posiciones **A**, se acoplan paralelamente a los de las posiciones **B**, que a su vez se reparten en dos subredes cuyos momentos son antiparalelos. Lo que se suele representar con el esquema: $[A\uparrow]\uparrow [B\uparrow B\downarrow]\uparrow$.

En el caso de las espinelas inversas, los coeficientes de interacción n_{AA} y n_{BB} son positivos, mientras que n_{AB} es negativo. Es decir, el campo de Weiss debido a las interacciones indirectas a través de los iones oxígeno, tiende a orientar paralelamente los momentos de los iones en **A** por un lado y los de los iones **B** por otro, y a orientar a su vez antiparalelamente los momentos resultantes de los iones en **A** y en **B**, lo que se puede expresar con el esquema: $[A\downarrow]\downarrow [B\uparrow B\uparrow]\uparrow$.

Así en el caso de una ferrita $-MFe_2O_4-$ con estructura espinela inversa y con reparto de iones en los sitios **A** y **B** (por ejemplo: $[Fe_x^{3+}M_{1-x}^{2+}]_A [Fe_{2-x}^{3+}M_x^{2+}]_B$), la imanación de los iones en **A** vendría dada por:

$$\vec{M}_A = x \vec{M}_{Fe^{3+}} + (1-x) \vec{M}_{M^{2+}}$$

y la de los iones en los sitios **B** por:

$$\vec{M}_B = (2-x) \vec{M}_{Fe^{3+}} + x \vec{M}_{M^{2+}}$$

la imanación espontánea en un dominio magnético vendría dada por la diferencia entre las imanaciones \vec{M}_A y \vec{M}_B , y la dirección corresponderá a la de la imanación de aquella subred que sea más fuerte. Es decir:

$$\vec{M}_A - \vec{M}_B = (1-2x) \vec{M}_{M^{3+}} - 2 \vec{M}_{Fe^{3+}} (1-x)$$

Ya que el ferrimagnetismo depende de las interacciones magnéticas del tipo A-A, B-B y A-B, es un fenómeno cooperativo, como en el caso de los materiales ferromagnéticos. Como todos los espines magnéticos experimentan una agitación térmica constante, a temperaturas diferentes de 0 K, podría ocurrir que algunos estuvieran invertidos, reduciendo el alineamiento, y modificando la magnetización final. Debido a la existencia de dos subredes

magnéticas, las interacciones cooperativas son más complejas, que en los ferromagnéticos, ya que existen al menos tres tipos de interacción magnética. Además, una nueva complicación se suma, ya que los momentos magnéticos iónicos de las dos subredes no son idénticos, e incluso las posiciones, tanto octaédricas como las tetraédricas no tienen por que estar completamente ordenadas, ya que influye tanto la composición como el tratamiento térmico.

II.1.3 Ferrita de Magnesio

La ferrita de magnesio es muy importante desde el punto de vista industrial debido a sus numerosas aplicaciones en dispositivos de microondas. La ferrita de magnesio es usada como un componente en fórmulas comerciales para aplicaciones de materiales magnéticos blandos. La elección adecuada de los sustituyentes y los tratamientos térmicos son responsables de sus propiedades finales. Desde el punto de vista magnético presenta ferrimagnetismo y dicho comportamiento se explica en base a su estructura y la distribución catiónica.

Existen trabajos en los cuales se ha determinado que tiene una estructura inversa parcialmente y que la distribución catiónica es sensiblemente dependiente de la temperatura de enfriamiento. Los trabajos de Joshi en 1987 [16] sobre el sistema $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, muestran que en sus condiciones de síntesis, la ferrita tiene una distribución catiónica: $[Fe^{3+}_{0.75}Mg^{2+}_{0.25}] [Mg^{2+}_{0.75}Fe^{3+}_{1.25}] O_4$. Trabajos recientes [17] han estudiado los importantes cambios estructurales y evaluado las propiedades finales en el sistema $Zn_xMg_{0.8-x}Ni_{0.2}Fe_2O_4$ (variando $x=0.0-0.8$).

Estudios recientes [18], [19], [26] han demostrado que la molienda mecánica, usando viales y bolas de cerámicos $\alpha-Al_2O_3$, no permite la reducción química, ya que no se detectaron otras fases distintas a $MgFe_2O_4$. Se encontró, sin embargo, que las nanopartículas de $MgFe_2O_4$ estaban estructural y magnéticamente desordenadas debido al cambio inducido mecánicamente en el grado de inversión y al giro (“canting”) de espines.

Por otro lado, cuando se lleva a cabo la molienda mecánica de alta energía, empleando viales y bolas de acero, se producen reacciones de reducción, formándose una solución sólida de FeO y MgO y una fase de hierro metálico [28].

II.1.4 Ferrita de Níquel

Las ferritas de níquel pura (NiFe_2O_4) y sustituidas parcialmente ($\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), son materiales con muchas aplicaciones en el campo de la electrónica. Estos materiales, además de sus propiedades magnéticas, tienen una fuerte absorción de la radiación electromagnética en el intervalo de frecuencias de microondas, y como consecuencia, se utilizan como dispositivos en equipos de telecomunicación, o incluso, como recubrimientos superficiales en aviones o misiles. Las ferritas de níquel con diferentes estequiometrías, también se encuentran en las herrumbres procedentes de la corrosión de las aleaciones que contienen níquel [29].

El NiFe_2O_4 es una espinela inversa pudiéndose escribir como $(\text{Ni}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)_t(\text{Ni}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_4)$, donde δ es el grado de inversión (definido como la fracción de sitios tetraédricos (A) ocupados por Fe^{3+}). El radio iónico para el Fe^{3+} y Ni^{2+} en coordinación seis y para el Fe^{3+} en coordinación cuatro es 0.069, 0.083 y 0.083nm, respectivamente, y el radio iónico de O^{2-} es 0.12 nm.

Han sido muchos los científicos que han mostrado gran interés por la ferrita de níquel. Morís y Haneda [30] prepararon partículas de tamaño medios de 25, 80 y 130nm. Sugirieron estructura magnética no-lineal en la superficie de las partículas de NiFe_2O_4 . Según esta propuesta, las partículas pequeñas de NiFe_2O_4 consisten en un núcleo con un ordenamiento normal de espines, y una capa superficial con momentos magnéticos inclinados en la dirección de la magnetización neta. Estructuras magnéticas no-lineales a nivel superficial también se encuentran en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y partículas de $\alpha\text{-Fe}$ [31].

La mezcla de $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$, con un exceso de NiO , fue tratada térmicamente para preparar NiFe_2O_4 . La formación de partículas amorfas ocurría a 185°C, y se transformaba en cristalina al calentar a 400°C [32], [33].

Mezclas de hidróxidos, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$, conteniendo diferentes fracciones molares de NiO y Fe_2O_3 , fueron tratados térmicamente a 800-1100°C [34]. El tratamiento térmico a 800°C, produce mezclas de NiO , Fe_2O_3 y NiFe_2O_4 , mientras que el tratamiento a 1100°C producía sólo NiFe_2O_4 .

Peev y colaboradores [35] estudiaron la descomposición de la sal $\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para la síntesis de la ferrita. La temperatura óptima de formación de NiFe_2O_4 fue 900°C .

M.Z. Said [36] estudió en el sistema $\text{NiGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ el efecto de la sustitución de Fe^{3+} por Gd^{3+} , observando un aumento en el parámetro de red con x y, un máximo en la resistividad para $x=0.1$ consecuencia de la sustitución de iones Fe^{3+} de posiciones octaédricas por Gd.

Kosmac y Courtney [37] intentaron la síntesis de NiFe_2O_4 por molienda mecánica de polvos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NiO . Bajo las condiciones experimentales en las que intentaron la síntesis no fueron capaces de preparar la fase pura.

S. Music y colaboradores prepararon NiFe_2O_4 bajo diferentes condiciones experimentales y evaluaron la influencia de tratamientos mecánicos sobre las propiedades estructurales de la ferrita [38]. Observaron que se producían cambios en el grado de inversión de la ferrita como consecuencia del proceso de molienda (no hay que olvidar que el Ni^{2+} tiene gran preferencia por las posiciones octaédricas, si se compara con el Fe^{3+}).

Por el contrario, Pavlyukhin y colaboradores [39], observaron que la molienda mecánica ejercía un fuerte efecto sobre las propiedades estructurales. Sus conclusiones fueron que el proceso de molienda provoca la transferencia de cationes desde las posiciones tetraédricas a las vacantes octaédricas, lo cual provoca desorden en las posiciones octaédricas y tetraédricas produciendo, finalmente, estructuras amorfas.

Corroborando estos resultados, recientemente C.N. Chinnasamy y col. [40], [41] a partir de polvo micrométrico de NiFe_2O_4 , mediante molienda mecánica han preparado NiFe_2O_4 nanométrica evaluando los cambios estructurales y magnéticos en función del tamaño de grano. Han observado que la ferrita de níquel nanométrica (10nm) presenta una estructura espinela mixta en vez de inversa, como es la típica para la escala micrométrica. Consecuentemente, importantes variaciones se han observado en cuanto a las propiedades magnéticas, incluida la temperatura de transición magnética.

M. Menzel y colaboradores estudiaron la reducción mecanoquímica de la ferrita de níquel [42]. Los resultados obtenidos, debidos a la molienda de alta energía con vial de acero

inoxidable son, que además de la formación de partículas nanométricas de ferrita, se produce hierro metálico y la solución sólida de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$. La fracción de las fases reducidas aumenta con el tiempo de molienda. Esto es debido a la naturaleza metálica del vial y las bolas, que juegan un papel muy importante. No obstante, todavía no está muy claro, cual es el mecanismo de reducción inducido mecánicamente aún en atmósferas oxidantes (aire). Además, los productos nanocrystalinos son metaestables respecto a cambios estructurales y composicionales a altas temperaturas. Al ser calentados en atmósfera de nitrógeno (con oxígeno residual de 10^{-4} atm), por encima de 300°C , se produce la oxidación de las fases reducidas de hierro, además de la recrystalización.

Existen otros trabajos, en los que se ha variado el método de preparación. Utilizando rutas alternativas a la mecano-síntesis (empleada en los últimos veinte años), D.-H. Chen y X.-R. He han preparado nanopartículas de NiFe_2O_4 mediante el método de sol-gel en base a dos ventajas: un buen control estequiométrico y la producción de partículas ultrafinas con una estrecha distribución de tamaños en tiempos relativamente cortos y a bajas temperaturas ($300\text{-}400^\circ\text{C}$).

También se ha estudiado la influencia de altas presiones sobre nanopartículas de NiFe_2O_4 [44]. Se ha observado que se producen cambios en las propiedades magnéticas debido tanto a cambios físicos, como químicos y estructurales (en la región superficial) en las partículas ultrafinas. Se observó como la formación de regiones interfaciales entre partículas pudiera dificultar el movimiento del vector magnético térmico y suprimir, entonces, la relajación supermagnética. Esta relajación supermagnética sólo se produce en muestras con partículas de tamaño pequeño (entre $8\text{-}12\text{nm}$ en el caso particular de la ferrita de níquel), en los cuales el movimiento térmico impide el direccionamiento de los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado [45].

II.1.5 Propiedades y Aplicaciones

Las ferritas con estructura espinela se pueden dividir en tres principales grupos de acuerdo a su aplicación, según la frecuencia del campo magnético del dispositivo en que son usadas [57]:

- aplicaciones de baja frecuencia y alta permeabilidad,
- aplicaciones de alta frecuencia y baja pérdida, y

- aplicaciones de microondas.

Las propiedades magnéticas de las ferritas de *baja frecuencia y alta permeabilidad* son considerablemente inferiores a las de los metales magnéticos o aleaciones. Generalmente sus permeabilidades son reducidas por un factor de 10 a 100, pero sus coercitividades son normalmente 10 veces más altas, además del efecto limitado de una más baja magnetización de saturación. La obtención de estas ferritas requiere condiciones de homogeneidad química y estructura perfecta como los metales, de ahí la dificultad de su preparación. Sin embargo, para aplicaciones de alta frecuencia la alta resistividad eléctrica de las ferritas compensa estas deficiencias, y los óxidos cerámicos reemplazan a los metales. Las dos ferritas industriales más comunes son $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, con $M = Ni$ o Mn .

Un material típico para aplicaciones de alta permeabilidad y baja frecuencia es la ferrita de Mn-Zn. La permeabilidad inicial de los materiales comerciales en baja frecuencia es de 1000, y la máxima es cercana a 4000. Valores comunes de las coercitividades son de 0.1 Oe. Las pérdidas son comparativamente altas y las frecuencias útiles se limitan a 0.5MHz debido a los efectos de relajación. Las aplicaciones típicas de este tipo de ferrita son núcleos de memoria, aparatos audiovisuales, cabezas de grabación, núcleos de bobinas, antenas de onda media y larga, transformadores de baja potencia, etc. y, en general para aplicaciones de telecomunicaciones.

Las ferritas de *baja pérdida y alta frecuencia* están a menudo compuestas por Ni y Zn. Tienen propiedades de baja frecuencia más pobres que las ferritas de Mn-Zn; esto es, tienen unas pérdidas de histéresis más altas, pero las resistividades eléctricas son también más altas y las pérdidas dependientes de la frecuencia más bajas [71]. En particular, las pérdidas permanecen bajas, y la permeabilidad retiene su valor de baja frecuencia por encima de los 10 MHz. Además, hay que destacar las propiedades aislantes de las ferritas blandas, ya que si el material fuese conductor, las pérdidas por corrientes parásitas podrían ser demasiado grandes trabajando a estas frecuencias. Las aplicaciones comunes de las ferritas a estas frecuencias son los núcleos de transformadores de potencia, núcleos para la supresión de interferencias electromagnéticas, etc.

Las ferritas blandas usadas frecuentemente en el intervalo *microondas* son las de Ni-Zn, pudiendo trabajar en el rango de frecuencias de 100 MHz y 500GHz. También tienen

propiedades interesantes en este campo las ferritas hexagonales y los granates. Como en el caso de ferritas de baja pérdida y alta frecuencia, las pérdidas son debidas a la resonancia mientras que los momentos intentan seguir al campo aplicado. Cuando se caracterizan los materiales para estas aplicaciones, se mide un pico de resonancia. Los parámetros importantes son el ancho y la posición del pico. El ancho representa la extensión en que las pérdidas son concentradas alrededor de un campo de resonancia específico y da una indicación cualitativa de perfección. Los anchos de línea más pequeños son obtenidos para los granates.

Las ferritas se utilizan en una gran variedad de dispositivos microondas debido a la transmisión o absorción de ondas electromagnéticas dependiendo de la frecuencia y el sentido y la magnitud del campo magnético interno. Sus propiedades no recíprocas son debidas a que la impedancia de estos elementos en la dirección de ida difiere de la dirección de regreso. Algunos de estos dispositivos de microondas son el conmutador de microondas, aislantes de resonancia, moduladores y limitadores de potencia, etc. ([46], [47], [48], [49], [50], [51]).

Sus propiedades catalíticas también son muy importantes, en muchas reacciones, como la descomposición de alcoholes, la oxidación selectiva de monóxido de carbono, la descomposición de peróxido de hidrógeno, y la hidrodesulfurificación del crudo de petróleo. Las propiedades catalíticas de las ferritas son función de la distribución de cationes en las posiciones octaédricas y tetraédricas. Jacobs y colaboradores [52], observaron que en las ferritas con estructura espinela, la actividad catalítica es consecuencia de los cationes que ocupan las posiciones octaédricas. Existen estudios, en los cuales se evalúa las propiedades superficiales y catalíticas de las ferroespinelas preparadas por métodos de “química suave” ([53], [54]).

Otras posibilidades que presentan las espinelas en general, y las ferritas con esta estructura en particular, son aquellas que aparecen en el campo de la llamada “ingeniería cristalina”, es decir, en la manipulación de la composición conservando la estructura para que se adapten a una demanda específica; como por ejemplo aumento de la resistividad o permeabilidad magnética por la incorporación de un catión a la estructura tal y como sucede en la ferrita mixta de Ni-Zn cuando se dopa con determinadas tierras raras [55], o para la solución sólida de ferrita NiCuZn [56].

II.2 Molienda Mecánica-Mecanosíntesis

II.2.1 Aleación Mecánica

La aleación mecánica es una técnica de procesamiento de polvos en estado sólido, que conlleva repetidas soldaduras, fracturas y resoldaduras entre las partículas de polvo en molinos de alta energía para la producción de polvos metálicos, compuestos y cerámicos con una microestructura fina y controlada [58]. En general, el material de partida puede ser una mezcla de polvos puros elementales, prealeados y/o intermetálicos cristalinos. El proceso de aleado mecánico deforma repetidamente, fractura y suelda en frío las partículas de polvo “retenidas” entre las bolas y el molino.

Este proceso refina la microestructura y mezcla íntimamente los constituyentes, que después de un tiempo suficiente, forman una verdadera aleación. El proceso puede ser mecánico, o llevar consigo reacciones químicas entre estos constituyentes. Estas reacciones dan lugar a la difusión de solutos, pudiendo acelerarlo por el exceso de defectos puntuales y de red generados durante la molienda. Además, puede sobrepasar las barreras impuestas por procesos convencionales de solidificación como es el límite de elementos solubles en estado sólido (al sobrepasar estos límites resultarían en una estructura anisótropa debido a las segregaciones) ([59], [60], [64]).

El polvo final, de estequiometría definida, como consecuencia del proceso de aleación mecánica tiene un reducido tamaño de partícula, que puede llegar en ocasiones a tamaños nanométricos. Además, puede ser amorfo, con formas irregulares y alargadas.

La molienda es una tecnología utilizada desde hace muchos años en la industria farmacéutica, mejorando la homogeneización de los diferentes productos que después se compactan en frío; en la industria metalúrgica en procesos de trituración, afino y homogeneización de polvos, y en química extractiva (preparación de cementos y hormigón, preparación de pinturas y pigmentos metálicos). La utilización de la molienda para obtener nuevos materiales, comienza con las aleaciones resistentes por dispersión de óxidos (ODS) ([65], [67]).

La síntesis de materiales por molienda de bolas de alta energía de polvos fue desarrollada inicialmente por John Benjamin y sus colaboradores [70] en la Compañía Internacional de

Níquel (INCO) a finales de los años 60. El objetivo de este trabajo fue la producción de aleaciones complejas reforzadas por dispersión de óxido (ODS) para aplicaciones estructurales de alta temperatura como podían ser las turbinas de gas destinadas a usos espaciales.

Sobre este método, denominado aleación mecánica (o *mechanical alloying*, MA) se encontró que podría producir satisfactoriamente dispersiones finas y uniformes de partículas de óxido en superaleaciones de base Níquel que no podían ser fabricadas por otros métodos convencionales de metalurgia de polvos.

Benjamin y sus colaboradores [72], también exploraron la síntesis de otros tipos de materiales, tales como aleaciones de solución sólida y sistemas inmiscibles, y señalaron que la aleación mecánica, además de la síntesis de aleaciones reforzadas por dispersión, podría fabricar compuestos metálicos y nuevos materiales con propiedades únicas. Sin embargo, la aplicación mayor de la MA ha sido la producción de aleaciones reforzadas por dispersión de óxidos.

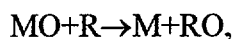
Varios metales ligeros tales como el aluminio, titanio y magnesio pueden ser procesados por aleación mecánica, incorporando éstos a los polvos de aleación ya que ésta ocurría a escala atómica durante el proceso de molienda con bolas. Estas nuevas aleaciones basadas en metales ligeros han dado lugar al incremento del uso de esta técnica en aplicaciones aeroespaciales.

La investigación fundamental en MA fue concentrada en ODS durante algunos años. Al comienzo de los 80, sin embargo, aumentó el interés en MA como un método de procesamiento de no equilibrio, en parte debido al descubrimiento de que las aleaciones amorfas podían ser realizadas por MA, y al renovado interés en compuestos intermetálicos, materiales compuestos, soluciones sólidas [68] y otros materiales que eran difíciles de sintetizar por técnicas de procesamiento convencional. La lista de nuevos materiales fabricados por MA está continuamente creciendo, siendo el proceso, en principio, adecuado para producción industrial de polvos en grandes cantidades ([69], [70]).

II.2.2 Mecanosíntesis

Los procesos de mecanosíntesis se basan en energía mecánica para producir reacciones químicas a temperatura ambiente, las cuales normalmente requieren altas temperaturas. Los productos finales obtenidos mediante los procesos de mecanosíntesis son polvos ultrafinos con distribuciones anchas de tamaños de partículas, desde una micra a la escala nanométrica [73].

El primer trabajo data de 1989, en que se demostraba que el CuO podía ser reducido a metal puro Cu mediante un molino de bolas añadiendo al CuO un metal mas reactivo, como por ejemplo Ca. La molienda conjunta de CuO y ZnO junto con Ca daba como resultado la formación de β' -latón [74]. La mayoría de las reacciones de mecanosíntesis estudiadas han sido reacciones de desplazamiento del tipo:



donde un óxido de metal (MO) es reducido por un metal más reactivo (reductor, R) a metal puro M. Los cloruros y los sulfuros metálicos han sido también reducidos a metal puro. Todas estas reacciones se caracterizan por una gran energía libre negativa y además, por ser viables termodinámicamente a temperatura ambiente. Sólo hay que tener en cuenta las limitaciones cinéticas.

La principal característica de todas las reacciones en estado sólido es que implican la formación de una interfase entre los reactivos. Además, el crecimiento de la fase final implica la difusión de átomos de los reactivos a través de la interfase, la cual constituye una capabarrera para otras reacciones. Entonces, en general, todas estas reacciones necesitan de altas temperaturas para que se produzcan en proporciones razonables.

La molienda mecánica puede proporcionar el medio para incrementar la cinética de reacción, ya que durante la molienda las continuas fracturas de las partículas producen un aumento del área de contacto entre las partículas debido a la reducción del tamaño de partícula y permite superficies limpias para entrar en contacto repetidamente. Esto origina que ocurra la reacción sin necesidad de difusión. Como consecuencia, reacciones que necesitan de altas temperaturas pueden darse a bajas temperaturas mediante la molienda mecánica sin necesidad de aplicar temperatura exterior. Además, la alta densidad de defectos inducidos durante el proceso acelera el proceso de reacción.

Dependiendo de las condiciones de molienda, dos cinéticas de reacciones pueden ser posibles:

- La reacción puede extenderse a un pequeño volumen durante cada colisión, con lo que se produce una gradual transformación, o
- Si la reacción tiene una entalpía lo suficientemente grande, una reacción de auto-combustión puede ser iniciada.

Este último mecanismo requiere un tiempo crítico de molienda para que la reacción de combustión pueda iniciarse. Si se registra la temperatura del contenedor durante la molienda, inicialmente hay un ligero aumento de ésta para, de repente, producirse un aumento muy brusco, momento en el que la combustión se ha iniciado y, con posterioridad, disminuir ligeramente. La medida del tiempo de combustión, t_{com} , proporciona un medio de caracterizar la evolución estructural y química de las fases durante el proceso de molienda. Se ha observado que la reducción de partículas se produce sólo después de la reacción de combustión.

El contacto íntimo entre las partículas de los reactivos es necesario para que se produzca una reacción de combustión. Esto sucede cuando el sistema está formado por polvos dúctiles-frágiles. En estas mezclas, la microestructura consiste en partículas frágiles de óxido dispersadas en una matriz dúctil, existiendo un íntimo contacto entre partículas. Si por el contrario, ambos son óxidos, por lo tanto frágiles, y el reductor es también frágil, los aglomerados de los óxidos impiden que la reacción de combustión se inicie [75].

II.2.3 Etapas en la Molienda Mecánica

Entre las operaciones que se producen en la molienda mecánica, como consecuencia de los continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de las bolas o cuerpos moledores, se destacan repetidas *microforjas*, *soldaduras en frío* (denominada así porque la temperatura a la que se produce es inferior a otras técnicas convencionales), proceso en el que las bolas consiguen adherir y unir diferentes partículas de polvos, y *fracturas*, donde las partículas de polvos se muelen, obteniéndose partículas más pequeñas. Además, puede coexistir una combinación de estos fenómenos en un sólo choque ([59], [60], [69], [70]).

Los choques entre partículas pueden ser bola-polvo-bola o bola-polvo-pared interna del contenedor; en ambos casos el choque modifica la morfología de los polvos. Por un lado, cuando las partículas del material están siendo aplastadas, se están produciendo uniones frías, formándose partículas nuevas que están constituidas por combinación de constituyentes o de materia prima iniciales. Los constituyentes más frágiles tienden a unirse con los más dúctiles y la soldadura en frío lleva consigo la deformación plástica y la aglomeración de partículas, mientras que la fractura conlleva una reducción del tamaño de partícula. La interacción de los dos fenómenos conduce a un refinamiento y homogeneización de los constituyentes. Habitualmente, hay una etapa del proceso en la que se produce un equilibrio entre los dos fenómenos, actuando cada uno sobre el otro y obteniéndose materiales de microestructura muy homogénea. La evolución particular de cada proceso depende de sus características y de los precursores (por ejemplo: precursores dúctiles y/o frágiles). En la Figura II.2-1 se muestra el mecanismo de colisión bola-polvo-bola en un proceso de molienda de alta energía [76].

En el proceso de la molienda mecánica en los materiales dúctiles se pueden describir de forma cualitativa las siguientes etapas (Figura II.2-2) ([60], [67], [70], [76], [77], [78]):

1. **Inicial**: Se produce en los primeros instantes de molienda y se caracteriza por la deformación del polvo que, atrapado entre las bolas, comienza a adquirir una morfología aplastada o en forma de chapas. Las partículas de polvo dúctiles son fácilmente deformadas ante la fuerza de compresión de las bolas que colisionan, mientras que las partículas más duras ofrecerán más resistencia a la deformación, fracturándose en algunos casos.
2. **Predominio de la soldadura**: Esta etapa se caracteriza por la formación de partículas con estructura multicapa, donde las láminas, paralelas entre sí por acción de los cuerpos moledores, van soldándose e incrementando el espesor de las partículas. A pesar de ello, la morfología de las partículas es bastante plana, por lo que el volumen equivalente es muy superior al que realmente presentan.

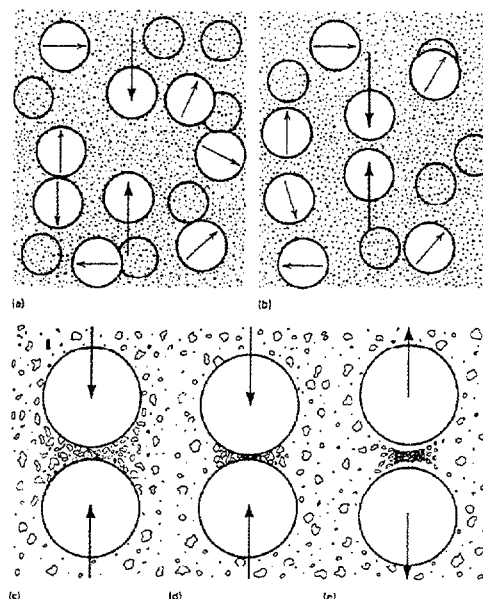


Figura II.2-1.- Mecanismo de colisión bola-polvo-bola en un proceso de molienda de alta energía. a) y b) Aproximación de las bolas, c) Atrapado y compactación de partículas, d) Aglomeración, e) Abandono del aglomerado por energía elástica.

3. **Formación de partículas equiaxiales:** El proceso evoluciona a través de la formación de partículas equiaxiales, probablemente debido a la pérdida de ductilidad del material y endureciéndose a lo largo de las diferentes etapas.

4. **Soldadura con orientación desordenada:** En esta etapa se produce un incremento en la fracción de partículas que, soldándose sin ningún tipo de preferencia en la orientación, adquieren una morfología ya definitivamente equiaxial. Esta evolución va asociada con un progresivo aumento de las propiedades del polvo, caracterizado principalmente por la dureza.

5. **Final o afino de estructura, régimen permanente:** El proceso, finalmente, avanza a través del crecimiento de la homogeneidad interna del polvo y el afino de su microestructura. No aparecen ya estructuras en forma de capas, ya que éstas llegan a ser tan finas ($<0.5\mu\text{m}$) que dejan de ser visibles, alcanzándose de esta forma en cada partícula de polvo la composición deseada, y constituyendo un polvo prealeado equivalente a la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial.

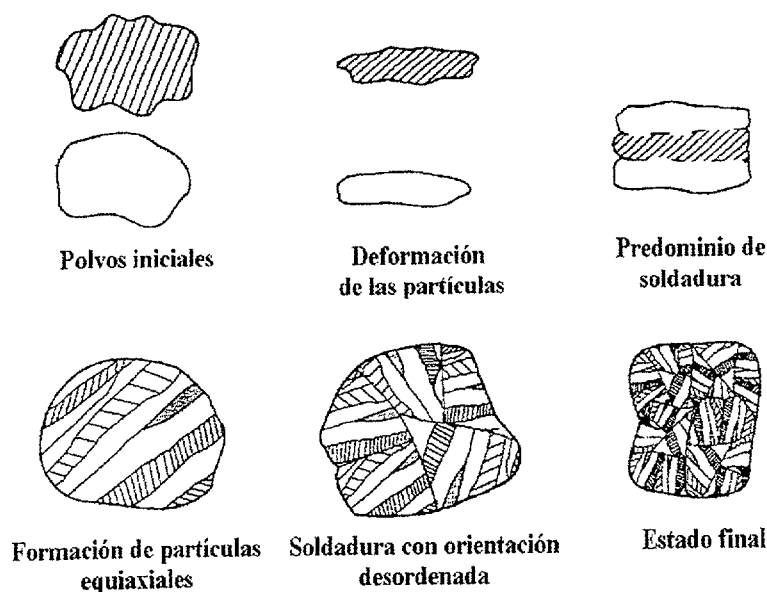


Figura II.2-2.- Etapas de aleación mecánica en un material dúctil-dúctil. 1) Materia prima. 2) Inicial Deformación de las partículas. 3) Predominio de la soldadura. 4) Formación de partículas equiaxiales. 5) Soldadura con orientación desordenada. 6) Final o afino de estructura, régimen permanente [80].

El establecimiento del régimen permanente pasa igualmente por un equilibrio en los procesos de fractura y soldadura, evolucionando finalmente a través del afino microestructural y crecimiento en la microdureza del polvo, que evidentemente se manifiesta en una disminución de su ductilidad y, consecuentemente, en una progresiva disminución del tamaño.

La evolución de la estructura en los materiales constituidos por mezclas dúctil-frágil, como son los materiales compuestos de matriz metálica, es diferente a lo descrito anteriormente. En éstos, el metal o la aleación que compone la matriz va constituyéndose a partir de los polvos elementales, al mismo tiempo que actúa como refuerzo, que, mucho más duro, va fracturándose y distribuyéndose homogéneamente en la matriz hasta quedar embutido en ella.

II.2.4 Equipo de Molienda

Se considera equipo de molienda al sistema formado por la vasija, contenedor o molino y los cuerpos moledores constituidos, principalmente, por bolas que llevan a cabo el proceso al someter al polvo a sucesivos golpes entre ellas y contra el contenedor.

Los tipos de molinos disponibles actualmente son numerosos ([77], [79]). Algunos de ellos son:

Atritor o Molino de palas: este molino se caracteriza por contener unas hélices en su interior que son las que proporcionan el movimiento y la velocidad a las bolas. Los cuerpos moledores están, por tanto, constituidos por ambos. Por acción de estas aspas o hélices, las bolas son fuertemente aceleradas lo que confiere al proceso una elevada energía de molienda, de forma que estos molinos son denominados molinos de alta energía.

Molino Horizontal: un contenedor, de forma cilíndrica, gira en torno a su propio eje, y las bolas caen sobre los polvos después de alcanzar una altura crítica; en general no son grandes las energías desarrolladas.

Molino Vibratorio: la carga de los polvos se agita en tres direcciones mutuamente perpendiculares (habitualmente con una mayor amplitud de una de ellas) a un número muy elevado de revoluciones por minuto, ya que es posible obtener velocidades de impacto de 18 m/s. Por ello pueden ser altamente energéticos.

Molino Planetario: en el contenedor, tanto la carga como las bolas, giran alrededor de un eje central, y giran sobre sí mismas muy rápidamente. El sentido de giro del eje central y de los contenedores es opuesto, y la composición de fuerzas inerciales superpuestas que derivan de estos movimientos de rotación hace que la carga del contenedor se separe de las paredes del mismo. Las fuerzas centrífugas actúan en un mismo sentido y en sentido contrario. Hay un rozamiento de las bolas en las paredes internas del contenedor (efecto abrasión), y un desprendimiento y proyección libre de las bolas y del producto en la pared contraria del contenedor (efecto de percusión). Gracias a los fenómenos de abrasión y percusión, y al gran intercambio de energía entre bolas y polvos, se consigue un producto final homogéneo con un rendimiento de molienda muy alto.

Molino Centrífugo: el movimiento del contenedor se va a realizar en un plano horizontal. Las fuerzas centrífugas que son generadas impulsan las bolas contra la pared interior de la vasija, donde aplastan al producto. La molienda se lleva a cabo principalmente por el impacto y la fricción.

Una de las mayores contaminaciones del polvo final proviene de los útiles de molienda: vaso y cuerpos moledores principalmente. En la mayoría de los casos los molinos están realizados en acero inoxidable con lo que las contaminaciones en Fe y Cr son muy comunes.

Esta contaminación proviene de las sucesivas colisiones a las que el polvo es sometido por parte de las bolas. En algunas ocasiones, se produce la soldadura del polvo en los útiles de molienda, siendo más tarde fracturado o arrancado por otras colisiones, y provocando con ello la transferencia de átomos de Fe y Cr al polvo.

La contaminación depende, en gran medida, de las características de los materiales empleados: son determinantes las propiedades mecánicas, y sobre todo la afinidad química entre las materias primas y aleaciones obtenidas, y los materiales del medio de molienda. Cuando hay una gran afinidad química, la solución es trabajar con medios de molienda más inertes ([60], [65], [67], [77]).

Esta contaminación, que parece inevitable, sobre todo cuanto mayores sean la energía o la intensidad de molienda y la duración del proceso, puede reducirse:

- ✱ Empleando útiles de molienda endurecidos.
- ✱ Empleando útiles de molienda de composición similar a la mezcla de polvos, con lo que la contaminación tendrá la misma composición que los materiales.
- ✱ Favoreciendo la soldabilidad del proceso, dando con ello lugar a la formación de una capa o recubrimiento del material de partida sobre la superficie de los útiles de molienda de manera que la posible contaminación sea del propio material.

II.2.5 Principales Variables del Proceso

Los parámetros del proceso, tales como la temperatura de molienda, el diámetro de las bolas, la proporción de masa entre las bolas-polvo, el empleo de agentes controladores de proceso, y la relativa proporción de los reactivos juegan un importante papel en la naturaleza y cinética de la fase final obtenida por reacciones de desplazamiento.

II.2.5.1 Temperatura de Molienda

McCormick y col. [81] investigaron la reducción de TiCl_4 con Mg a temperatura ambiente (20 °C) cuando el TiCl_4 está en estado líquido y a -55°C cuando está en estado sólido. Ellos observaron que el tiempo necesario para obtener Ti era 6 veces menor cuando la temperatura de molienda era de -55°C. Esto se explicó en base a una mayor efectividad de las colisiones cuando ambos reactivos están en fase sólida. Sin embargo, si ambos estuvieran en estado

sólido, y la molienda se realizase a ambas temperaturas, el aumento de la difusibilidad a mayores temperaturas, aumentaría la cinética de reacción y consecuentemente, los tiempos requeridos para la reducción serían menores.

II.2.5.2 Relación masa bolas-polvo

El tiempo necesario disminuye con un aumento de la relación de masa, ya que con una relación 2:1 y 12:1 se necesitan 48h y 18h, respectivamente para la reducción de TiCl_4 a Ti. Otros trabajos [82], han confirmado que únicamente se producen las reducciones si se trabajan con elevadas relaciones de masa bolas-polvo. En condiciones menos severas se producían reacciones parciales, originando siempre mezclas de fases. Esto confirma que en base a altas relaciones de masa, la energía de colisión es alta y entonces, determinadas reacciones se pueden producir en esas condiciones.

Schaffer y McCormick [83] llevaron a cabo una sistemática investigación sobre el efecto de la relación de masa en la temperatura de combustión y el tiempo. En este trabajo, se señala como la temperatura disminuye con un aumento del tiempo de molienda, sugiriendo que la cinética de reacción aumenta durante la molienda de forma opuesta a lo que sucede en las reacciones convencionales en estado sólido en las que las velocidades de reacción disminuyen con el tiempo. Además, la velocidad de disminución de la T_{com} aumenta con una mayor relación masa bolas-polvo, y esto está relacionado con la disminución del tamaño de partícula. Los valores, cada vez más pequeños, de T_{com} también están relacionados con una mayor relación masa bolas-polvo. Ambos efectos están relacionados con una mayor frecuencia de colisiones que existen con altas relaciones de masa bolas-polvo.

II.2.5.3 Agente de control de proceso

En las reacciones en las cuales los componentes implicados son frágiles no es necesario el uso de éste. Sin embargo, se ha empleado en casos específicos con interesantes resultados. El uso de agente controlador actúa como un aditivo (diluyente) y retrasa o suprime el fenómeno de la combustión. Además, inhibe la soldadura entre partículas durante las colisiones, disminuyendo lentamente la velocidad de reacción así como disminuyendo el tamaño de partícula. Hay que señalar que las reacciones de combustión se deben eliminar si uno está interesado en producir materiales a escala nanométrica. Esto es porque en la combustión hay

una fusión parcial y posterior solidificación que origina la formación de una estructura de grano grueso.

Otro requerimiento para la formación de partículas de escala nanométrica es la prevención de formación de aglomerados durante el proceso de molienda.

II.2.5.4 Proporción relativa de reactivos

Normalmente se añade un exceso entre el 10-15% de reductor para compensar la oxidación parcial de las partículas del reactivo. Son numerosos los trabajos experimentales que evalúan el efecto de la proporción de los reactivos constituyentes (sin estequiometría) [84].

II.2.5.5 Diámetro de las bolas de molienda

Se han realizado trabajos con el fin de evaluar la influencia del diámetro de las bolas en la reacción de combustión [85]. Se ha observado que el tiempo de combustión, T_{com} , disminuye cuando aumenta el diámetro de las bolas. La posible explicación es que la combustión requiere que la mezcla de polvos alcance la temperatura de combustión. Esta temperatura es función de las características microestructurales, observándose una menor T_{com} con refinamiento de la microestructura. Durante el proceso de molienda las partículas de polvo y las bolas aumentan la temperatura del polvo, T_p . Se ha indicado que el tiempo de combustión, t_{com} , es igual a tiempo de molienda requerido para que T_{com} disminuya a T_p . Ya que un aumento en el diámetro de bolas aumenta la energía de colisión, y por lo tanto T_p , se espera que t_{com} disminuya con un aumento del diámetro de bolas.

II.3 Materiales Nanocrystalinos

Las propiedades de los nanomateriales (materiales que tienen un tamaño de partícula inferior a 10nm o 100Å) son bastante diferentes a aquellos materiales con un tamaño de partícula superior, y también a las moléculas o átomos libres. Los nanomateriales se caracterizan por tener una elevada ratio entre la superficie y el volumen, y una gran cantidad de átomos se encuentran en los límites de grano.

Los materiales con esta microestructura ultrafina son sólidos que contienen una densidad de defectos tan alta (en la forma de defectos puntuales, dislocaciones, bordes de grano, etc.) que el espaciado entre los mismos se aproxima a las distancias interatómicas. Se trata de materiales en un estado que puede considerarse intermedio entre los cristalinos y los amorfos, lo cual les confiere propiedades interesantes.

A pesar de sus atractivas propiedades estos materiales tienen limitaciones muy grandes en cuanto a la temperatura de operación debido a que, por tener una gran cantidad de energía almacenada, su estabilidad estructural se ve comprometida.

Recientemente se ha observado que la cristalización de precursores amorfos mediante la molienda mecánica, origina materiales nanocristalinos con tamaño de grano entre 2 y 5nm, con distribuciones de fase y propiedades bastante diferentes a los obtenidos por métodos térmicos convencionales ([86], [87]). Además, estos procesos de cristalización se pueden controlar por varios parámetros de molienda (relación masa-bola:masa-polvo inicial, tamaño de las bolas, intensidad de la molienda, etc.) así como por la presencia de aditivos y lubricantes, etc.

Desde el punto de vista tecnológico uno de los métodos más desarrollados para la obtención de materiales nanocristalinos es la electrodeposición pulsada. Sin embargo, pueden utilizarse métodos de molienda mecánica, métodos explosivos, químicos y biomoleculares, entre otros [61].

Los materiales nanocristalinos originados por molienda mecánica tienen distribuciones de fase y propiedades bastante diferentes a los obtenidos por métodos térmicos convencionales [62]. La microestructura obtenida por el proceso de molienda de alta energía tiene las características de los materiales nanocristalinos producidos por métodos de condensación de gas. La intensidad del trabajo en frío disminuye la estabilidad termodinámica de los materiales al incrementar las imperfecciones tales como las dislocaciones e interfases. Las energías de contorno de grano en estos materiales nanocristalinos son extremadamente altas, y no son obtenidas por procesamiento convencional.

Durante la molienda, el nivel atómico de deformación se incrementa debido a que la densidad de dislocaciones aumenta, y a partir de un cierto nivel, da lugar a que el cristal se desintegre

en subgranos con contornos de grano de bajo ángulo. Con molienda continuada, el tamaño de los subgranos llega a ser aleatorio. Una vez que la estructura nanocristalina completa se consigue, llega a ser casi imposible obtener una reducción mayor del tamaño de grano. La estructura final consiste en granos de escala nanométrica orientados aleatoriamente, bastante próxima a la de los metales nanocrystalinos producidos por condensación de gas.

La producción de estos materiales “*exóticos*” en cualquier volumen significativo se lleva a cabo mejor por la molienda mecánica. Por ello, se espera que la molienda mecánica tome un papel importante en el desarrollo futuro de materiales nanocrystalinos ([60], [69], [88], [89], [90]).

Mediante reacciones de mecano-síntesis [102] se han preparado polvos, a escala nanométrica, de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM3), a partir de la mezcla estequiométrica de los óxidos respectivos. Se observa como después de 3h se forma LSM3, sin la presencia de ninguno de los reactivos de partida, y que no existe ninguno en forma amorfa. Se observa durante el proceso de mecano-síntesis una acusada aglomeración de los reactivos, que va disminuyendo según se va formando LSM3. Cuando únicamente existe LSM3, el fenómeno de la aglomeración no es tan acusado como cuando coexistían los cuatro óxidos.

II.4 Materiales Amorfo

Recientemente, se ha potenciado el estudio de los materiales amorfo. Estos materiales presentan un gran desorden a escala atómica; esto les confiere propiedades muy interesantes entre las que destacan las magnéticas. Por ejemplo, la permeabilidad, que indica la facilidad con la que se puede magnetizar un material, se vuelve muy grande. Las propiedades de un material dependen de su estructura, es decir, del tipo de átomos que tiene y de cómo estén organizados [66].

Los materiales amorfo no se hallan en equilibrio termodinámico. Normalmente, son cristalinos a temperatura ambiente: sus átomos están muy ordenados. Para obtener un material amorfo deben estar desordenados. Las composiciones de los materiales magnéticos contienen mucho hierro, cobalto o níquel (los materiales más magnéticos en la naturaleza). Sin embargo, siempre hay que combinarlos con algo más. No se puede preparar hierro puro

amorfo. Los materiales puros tienen tendencia a cristalizar, aún cuando se enfríen muy rápidamente con un baño de helio líquido.

Para mantener el material amorfo hay que combinarlo con otros elementos. El átomo de boro, por ejemplo, obstaculiza el movimiento de los átomos de hierro; estos últimos ya no se pueden reacomodar y se conservan amorfos. Sin embargo, estos materiales se oxidan fácilmente. El problema se resuelve agregando silicio, que tiene la propiedad de disminuir la velocidad con la que se oxida el hierro. El sistema hierro-boro-silicio es uno de los más estudiados ([67], [91]).

También los materiales cerámicos amorfos [93] están de actualidad, dadas sus curiosas y diferentes propiedades.

II.5 Mecanosíntesis para la Obtención de Nanocompuestos

Además de las reacciones de desplazamiento descritas anteriormente, la molienda mecánica se utiliza para la síntesis de nanocompuestos y nanocomposites [92]. Han sido sintetizados una gran variedad de boratos, carburos, nitruros, óxidos, etc... La característica principal de estas fases es que son nanocrystalinas y por lo tanto exhiben propiedades y rendimientos muy superiores a las fases convencionales [94].

Los procesos de reducción química mediante procesos de molienda mecánica tienen grandes ventajas sobre las técnicas de procesamiento de metales convencionales. Mediante la molienda se obtiene, en un sólo paso la reducción de óxidos y haluros a metal sin tener, primeramente que reducir los óxidos a metales y después preparar la aleación. Además, del ahorro de energía ya que las reacciones se producen a temperatura ambiente. Esto ha hecho, que la molienda mecánica, en los últimos años, haya experimentado un gran desarrollo en la síntesis de nuevos materiales a bajo coste.

El proceso mecánico (activación mecánica, molienda de alta-energía) de sólidos cristalinos proporcionan una vía para obtener sólidos, fuera del equilibrio, materiales nanoestructurales, aleaciones amorfas y fases cuasicristalinas. Dicho proceso combinado con tratamientos térmicos (a menores temperaturas que por métodos convencionales) es empleado para la

preparación de nanocompuestos, tales como $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{O}_4$ [96], $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ [97], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [98], con altas coercitividades, como consecuencia de su pequeño tamaño de partícula a escala nanométrico.

Las inusuales propiedades exhibidas en materiales metaestables y nanomateriales han abierto nuevas fronteras para nuevas aplicaciones ingenieriles. Debido a la flexibilidad composicional en la estructura espinela, se ha comenzado el estudio de los cambios inducidos mecánicamente sobre las ferritas con estructura espinela.

Las reacciones redox inducidas mecánicamente de óxidos binarios simples han sido ampliamente estudiadas, mientras que la reducción de óxidos complejos ha sido, hasta ahora, poco tratada dada la elevada complejidad que presentan. La aplicación de molienda de alta energía en la reducción de óxidos con estructura espinela ha sido estudiada en algunas ocasiones ([99],[100],[101]). Goya y colaboradores [101] estudiaron la evolución de CuFe_2O_4 durante la molienda de alta energía. Los productos finales, después del tratamiento mecánico, fueron la magnetita y la solución sólida de estructura espinela ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). Esto indica que la molienda de alta energía en la espinela produce transformaciones complejas en estado sólido, incluyendo descomposiciones y reducciones.

Mediante reacciones de molienda de alta energía, se han preparado polvos nanocristalinos de ferrita de zinc con estructura espinela inversa parcialmente a temperatura ambiente a partir de la mezcla de polvos policristalinos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO ([39], [62]). La ferrita de zinc preparada por métodos convencionales presenta estructura espinela normal.

II.6 Bibliografía

- [1] Ferromagnetic Materials-A handbook on the Properties of magnetically ordered substances. Vol. 3. Ed. By E.P. Wohlfarth. Dep. of Mathematics Imperial College of Science and Technology. London. North-Holland. 1996.
- [2] Mitsuo Sugimoto, *J. Am. Soc.*, **82** [2] (1999) 269.
- [3] C. D. Owens, *Proc. IRE*, **44**, (1956) 12334.
- [4] S. Hilpert, and A. Wille, *J. Phys. Chem.*, **B18**, (1932) 291.
- [5] H. Forestier,, *Ann. Chim.* **9**, (1928) 316.
- [6] Y. Kato and T. Takei, *J. Inst. Electr. Eng. Jpn.*, **53**, (1933) 408.
- [7] Y. Kato and T. Takei, "Manufacting Method of Ferrite Coves" Japan Pat. No. **98**, (1932) 844.
- [8] L. Néll, *Ann. Phys.*, **3**, (1948) 137.
- [9] J. W. Verway and E.L. Heilmann, *J. Chem. Phys.*, **15**, (1947) 174.
- [10] J. L. Snoek, *Physica*, **3**, (1936) 463.
- [11] J. L. Went, G. W. Ratenau, E. W. Gorter, and G. W. Van Ooterhout, *Philips Tech. Rev.*, **13**, (1951) 194.
- [12] J. Smith and H.P.J. Wijn, "Ferrites", Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, (1959).
- [13] P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction", *Phys. Rev.*, **79**, (1950) 350.
- [14] C. Greaves, *J. Solid State Chem.*, **49**, (1983), 325.
- [15] N.N. Greenwood, Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría, Ed. Alhambra, Madrid, (1970).
- [16] G.K. Joshi, S.A. Deshpande, A.Y. Khot and S.R. Sawant, *Indian J. Phys.* **61A**, (1987) 251.
- [17] M.A. El Hiti, A.I. El Shora, A.S. Seoud, S.M. Hammad, *Phase Transitions*, **56** (1996) 35.
- [18] V. Sepelak, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker, *Hyperfine Interact.* **126** (2000) 143.
- [19] V. Sepelak, K.D. Becker, *Mater. Sci. Forum* **343-346** (2000) 100.
- [20] R.J. Hill, J.R.. Craig, G.W. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals*, **4**, (1979) 317.



- [21] M^a Carmen Blesa de la Parra, Tesis: “Síntesis y Caracterización de ferritas obtenidas por procedimientos de *Química Suave* a partir de α -NaFeO₂”. Universidad Complutense de Madrid 1998.
- [22] L. Smart and E. Moore “*Química del Estado Sólido*”. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. 1995.
- [23] R.D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **A32**, (1979) 751.
- [24] A.R. Shitre, V.B. Kawade, G.K. Bichili, K.M. Jadhav, *Mater. Lett.* 3552 (2002)- artículo en imprenta.
- [25] A. Navrotsky and O.J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, (1967) 2701.
- [26] V. Sepelak, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 100.
- [27] André Guinier and Rémi Jullien “The Solid State: From Superconductor to Superalloys”. Ed. Oxford Science Publications. International Union of Crstallography. 1990.
- [28] M. Menzel, V. Sepelak, K.D. Becker, *J. Solid State Chem.*, en preparación.
- [29] V. Jha and A.K. Banthia, *Indian J. Phys.* **63A** (1989) 514.
- [30] A.H. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2496.
- [31] A.H. Morrish and K. Haneda, *J. Magn. Magn. Mater.* **35** (1983), 105.
- [32] V. Sitakara Rao, S. Rajendran, H.S. Maiti, *J. Mater Sci.* **19** (1984) 3593.
- [33] T. Morozumi, T. Fujii, T. Kozaki, H. Ohashi, *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, **141**, (1988) 183.
- [34] S. Music, S. Popovic, S. Dalipi, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 1793.
- [35] T.M. Peev, L. Bozadjiev, T. Stoilova, S. Nikolov, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* **85** (1984) 151.
- [36] M.Z. Said, *Materials Letters* **34** (1998) 305.
- [37] T. Kosmac and T.H. Courtney, *J. Mater. Res.*, **7**, No.6, (1992), 1519.
- [38] S. Music, D. Balzar, S. Popovic, M. Gotic I. Czako-Nagy, S. Dalipi, *Croatica Chemica Acta* **70(2)** (1997) 719.
- [39] Yu. T. Pavlynkhin, Ya. Ya. Medikov, V.V. Boldyred, *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 155.
- [40] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadavan, HK. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184108.
- [41] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, R. Justin Joseyphus, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Chattopadhyay, *J. Magn. Magn. Mater.* **238** (2002) 281.

- [42] M. Menzel, V. Sepelak, K.D. Becker, *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 663.
- [43] T. Pannaparayil, R. Marande, S.G. Sankar, S. Komarneni, *J. Appl. Phys.* **64** (10) (1988) 5641.
- [44] Y.G. Ma, M.Z. Jin, M.L. Liu, G. Chen, Y. Sui, Y. Tian, G.J. Zhang, Dr. Y.Q. Jia, *Materials Chemistry and Physics* **65** (2000) 79.
- [45] S. Morup, *Hiperfine Interactions* **60** (1990) 959.
- [46] William F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia de los Materiales". Ed. McGraw-Hill. 1993.
- [47] R.A. McCurrie. "Ferromagnetic Materials. Structure and Properties". Ed. Academic Press. 1994.
- [48] Maurice Guillot, Materials Science and Technology. Ed. VCH. Vol. 3B: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics 1997.
- [49] D. Polter, *Philos. Mag.* **40** (1949) 99.
- [50] A.J. Baden Fuller, Ferrites at Microwave Frequencies, Ed. Peregrinus, London 1987.
- [51] H. How, Magnetic microwave devices, in J.G. Webster, Ed. Wiley Encyclopedia on Electrical and Electronic Engineering, New York (1999).
- [52] J.P. Jacobs, A. Maltha, J.G.H. Reintjes, J. Drimal, V. Ponec, H.H. Brongersma, *J. Catal.* **147** (1994) 294.
- [53] C.G. Ramankutty, S. Sugunan, *Applied Catalysis A: General* **218** (2001) 39.
- [54] M.H. Mendonça, M.I. Godinho, M.A. Catarino, M.I. da Silva Pereira, F.M. Costa, *Solid State Sciences* **4** (2002) 175.
- [55] N. Rezlescu, E. Rezlescu, C. Pasnicu y M.L. Craus, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **6** (1994) 5707.
- [56] Kin O. Low, Frank R. Sale, *J. Magn. Magn. Mater.* **246** (2002) 30.
- [57] Materials Science and Technology. Structure and Properties of Ceramics. Vol.11. Ed. By R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. VCH, (1994).
- [58] C. Suryanarayana "Mechanical alloying and milling". *Progress in Materials Science* **46**, (2001) 1.
- [59] W.E. Jun, I.L. Friedman, W. Summers, and A. Szegvari. "Metal Handbook, Vol. 7, Powder Metallurgy", ASM, Metals Park, OH, (1985).
- [60] M. Atzmon, "Solid State Powder Processing, The Minerals, Metals, and Materials Society", Warrendate, PA, (1990).
- [61] F.H. Froes, O.N. Senkov, E.G. Baburaj, *Mater. Sci. Eng.* **A301** (2001) 44.
- [62] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, *J. Alloys Compds* **339** (2002) 255.

- [63] D.Basset, P. Matteazzi, F. Miani, *Mater. Sci. Eng. A* **174** (1994) 71.
- [64] C.E. Da Costa, “Obtención de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio Reforzados con Intermetálicos Vía Pulvimetalúrgica. Estudio y optimización de la Aleación Base y los Intermetálicos por Aleación Mecánica”. ETSIM, UPM. (1998).
- [65] F. Habashi, “Alloys. Preparation, Properties, Applications”. Ed. By Wiley-VCH (1998).
- [66] T. Kaneyoshi, *Solid State Communications*, **69**, Nº. 1 (1989) 91.
- [67] Materials Science and technology: Processing of Metals and Alloys. Vol. 15. Ed. By R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. VCH, (1991).
- [68] J.Z. Jiang, R. Lin and S. Morup, *Hyperfine Interactions* **113** (1998) 261.
- [69] P.H. Shingu, B. Huang, J. Kuyama, K. N. Ishihara, and S. Nasu, “New Materials by Mechanical Alloying Techniques”, Ed. E. Artz and L. Schultz, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, Germany, (1989).
- [70] J.S. Benjamin and T.E. Violin, *Metallurgy Transactions*, **5**, (1974) 100.
- [71] A. Tawfik, O.M. Hemeda, *Mater. Lett.* **3654** (2002) 100.
- [72] J.S. Benjamin, *Adv. Powder Metall. Particulate Mater.* **7** (1992) 155.
- [73] E.G. Baburaj, K. Hubert, F.H. Froes, *J. Alloys Compds* **257** (1997) 146
- [74] PG McCormick, VN Wharton, GB Schaffer. In: Small WM, editor. *Physical Chemistry of powder metals production and processing*. Warrendale, PA: TMS, 1989.
- [75] Q. Zhang, F. Saito, *J. Alloys Compds* **297** (2000) 99.
- [76] P.G. McCormick and F.H. Froes., “The Fundamentals of Mechanochemical Processing”. *JOM*, **48**, nº 2, (1996).
- [77] E.M. Ruiz. “Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio Reforzados con Carburos. Optimización del Proceso de Obtención Vía Aleación Mecánica”. ETSIM. 1999.
- [78] S. Kalpakjian, “Manufacturing Processes for Engineering Materials” Ed. By Addison-Wesley (1991).
- [79] L. Li and M. Lai, “Mechanical Alloying”. Ed. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [80] E.M. Ruiz-Navas, C.E. Da Costa, F. Velasco López y J.M. Torralba Castelló *Rev. Metal. Madrid* **36** (2000) 279.
- [81] PG McCormick, VN Wharton, MM Reyhani, GB Schaffer. In: Van Aken DC, Was GS, Ghosh Ak, Ed. Warrendale, PA: TMS, (1991) 65.
- [82] S Xi, J Zhou, X Wang, D Zhang. *J Mater Sci Lett* **13** (1996) 634.

- [83] G.B. Schaffer and P.G. McCormick. *Metall Trans A23*: (1992) 1285.
- [84] L. Takacs. *Mater Lett* **13** (1992) 119.
- [85] H. Yang, P.G. McCormick. *J Mater Sci Lett.* **12**, (1993) 1088.
- [86] M. L. Trudeau, R. Schulz, D. Dussault, A. Van Neste, *Phys. Rev. Lett.* **64**, (1990) 99.
- [87] M.L. Trudeau, J. Y. Huot, R. Schulz, D. Dussault, A. Van Neste, G. Lésperance, *Phys. Rev. B.*, **45**, (1992) 100.
- [88] J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1140.
- [89] I.S. Polkin and A.B. Borzov “New Materials Produced by Mechanical Alloying” *Advanced Performance Materials*, **2**, (1995) 100.
- [90] G.F. Goya, H.R. Rechenberg, J. Z. Jiang, *J. Magn. Magn. Mater.* **218** (2000) 221.
- [91] C.N.R. Rao “Chemistry of Advanced Materials”. Ed. IUPAC. 1998.
- [92] C.C. Koch, *NanoStruct. Mater* **9**, (1997) 13.
- [93] J.M.D. Coey, *Can. J. Phys.* **65** (1987) 1210.
- [94] G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** (1999) 191.
- [95] R.A. Levy and R. Hasegawa “Amorphous Magnetism II”. New York, Plenum Press, 1997.
- [96] W. A. Kaczmarek, *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158** (1996) 264.
- [97] S. Wang, J. Ding, Y. Shi, Y.J. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **219** (2000) 206.
- [98] P.G. Bercoff, H.R. Bertorello, *J. Magn. Magn. Mater.* **205** (1999) 261.
- [99] L. Takacs, *NanoStruct. Mater.* **2** (1993) 241.
- [100] L. Takacs, *Mater. Lett.* **13** (1992) 119.
- [101] G.F. Goya, H.R. Rechenberg, J.Z. Jiang, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1101.
- [102] Q. Zhan, T. Nayagawa, F. Saito, *J. Alloys Compds* **308** (2000) 121.
- [103] J.S. Jiang, X.L. Yang, L. Gao, J.K. Guo and J.Z. Jiang, *NanoStruct. Mater* **12**, (1999) 143.

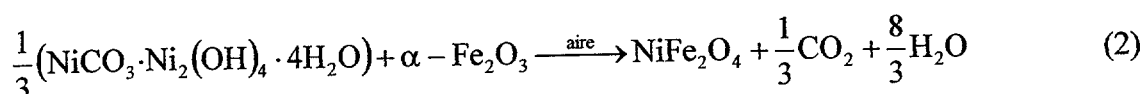
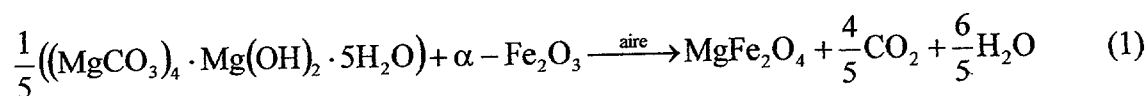
III.-Parte Experimental

III.1 Preparación de las Muestras

III.1.1 Síntesis por Molienda Mecánica de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4

III.1.1.1 Preparación de la Mezcla

Se pesan las cantidades estequiométricas de los reactivos de partida (Aldrich, pureza 99.9%) según las reacciones (1) y (2), para obtener 5g de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .



III.1.1.2 Tipos de Molinos

El proceso de molienda se realizó utilizando dos molinos de bolas de alta energía.

- Molino Centrífugo, Fritsch Pulverisette-6, a la máxima velocidad de 680 rpm y cambiando de sentido de giro aproximadamente cada 3-4 min., para contrarrestar los efectos de aglomeración.
- Molino vibratorio Spex CertiPrep, modelo 8000, a la velocidad fijada por el motor (1425 rpm).

Las características de los molinos empleados se muestran en la Tabla III.1-I.

III.1.1.3 Variables del Proceso de Mecanosíntesis

Las variables que hemos modificado durante el proceso de mecano-síntesis son:

- Relación masa-bolas:polvo-reactivos ($\text{RM}_{\text{b-p}}$), que determina la energía de impacto de las bolas sobre el polvo. En principio, cuanto mayor sea la $\text{RM}_{\text{b-p}}$ mayor será la energía de impacto, y más rápida será la reacción de mecano-síntesis.
- Diámetro de las bolas.

- La velocidad, que siempre se ha escogido la máxima posible, en cuanto a las características técnicas de los equipos.
- Atmósfera: todos los experimentos se han realizado en atmósfera de aire.
- La mezcla estequiométrica de los reactivos iniciales, sin añadir en ningún experimento exceso de alguno de los componentes ni ningún aditivo.
- El tiempo.

Tabla III.1-I.- Características principales de los equipos empleados en la mecanosíntesis de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

	Tipo de Molinos	
	Centrifugo	Vibratorio
Energía	Veloc. Máx. 680 rpm	Veloc. 1425 rpm
Atmósfera	Aire/Atm. Controlada	Aire/Atm. Controlada
Capacidad	Llenado Máx. 30%	Máx. 10g
Tipo Movimiento	Horizontal	En las tres direcciones

III.1.1.4 Condiciones de Mecanosíntesis

En la Tabla III.1-II y Tabla III.1-III aparecen los datos relativos a las condiciones experimentales durante el proceso de mecanosíntesis para cada uno de los experimentos realizados para la obtención de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

Para analizar la evolución de los reactivos se recogieron muestras a intervalos regulares de tiempo durante el proceso de mecanosíntesis.

Hay que destacar que, para ambos tipos de ferrita, MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , se produce un ligero cambio de color de marrón-rojizo a negro con el tiempo de molienda al utilizar la vasija y bolas de acero inoxidable. Además, a partir de un número determinado de horas, ante la presencia de un imán, las muestras presentan una progresiva atracción, de tal manera que las pequeñas partículas de polvo se orientan según el campo magnético, lo que nos indica la presencia de una fase magnética.

Tabla III.1-II.- Condiciones experimentales para la obtención de $MgFe_2O_4$ por reacciones de mecano-síntesis. Todos los experimentos se han realizado en aire.

SERIES	Tipo Molino	Contenedor-bolas	ϕ_{bolas} (mm)	RM_{b-p}	Condiciones Molienda
Mer16	Centrífugo	Acero Inoxidable	20	40:1	seca
Mer2			20	20:1	seca
Mer3			20	20:1	húmeda (tolueno:250ml)
A2			10	30:1	seca
A3			10	40:1	seca
A4			10	50:1	seca
Mer11	Vibratorio	Ágata	10	2:1	seca
A5				4:1	

El acero inoxidable es acero templado.

Las bolas de ágata son de 99.98% de pureza.

Tabla III.1-III.- Condiciones experimentales utilizadas durante la mecano-síntesis para la obtención de $NiFe_2O_4$. Todos los experimentos se han realizado en aire y en condiciones de molienda sin disolvente.

SERIES	Tipo Molino	Contenedor-bolas	ϕ_{bolas} (mm)	RM_{b-p}
A7	Centrífugo	Acero Inoxidable	10	30:1
A6			10	40:1
A8			10	50:1
A10			30	30:1
A11			20	40:1
A13			2.5	40:1
A14			20	30:1
A16			5.0	40:1
A9	Vibratorio	Ágata	10	4:1
A12			10	8:1
A15			10	16:1

El acero inoxidable es acero templado. 420.

Las bolas de ágata son de 99.98% de pureza.

Cuando se emplea el molino vibratorio con contenedor y bolas de ágata, el cambio de color es menos acentuado y las muestras toman un tono anaranjado. Este color está posiblemente provocado por la contaminación debida al contenedor y las bolas de ágata.

III.1.2 Molienda Mecánica

Se ha estudiado la influencia del proceso de molienda en muestras policristalinas de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 preparadas por el método cerámico tradicional a partir de las cantidades estequiométricas del óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de hidroxicarbonato de magnesio, $((\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O})$ y níquel ($\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), respectivamente, según la ecuación (1) y (2).

Con objeto de favorecer la difusión durante la reacción en estado sólido, la mezcla se ha compactado uniaxialmente en una matriz circular, utilizando una prensa, modelo Microtest, con una presión de 250Mpa.

Los compactos se han sometido a un tratamiento térmico en atmósfera de aire (Figura III.1-1 y Figura III.1-2) utilizando un horno, tipo mufla, marca C.H.E.S.A.. La extracción de la muestra del horno se realiza desde la temperatura de síntesis (1400°C) realizando un enfriamiento rápido (“*quenching*”).

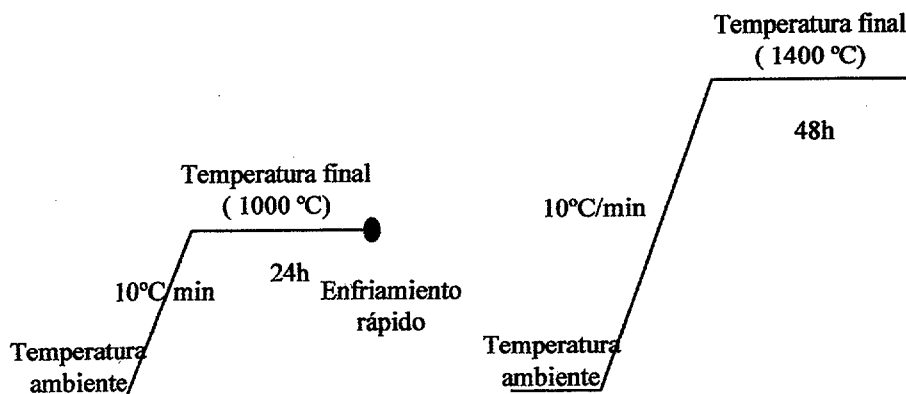


Figura III.1-1.- Tratamiento térmico para la síntesis de la ferrita de Mg mediante el método cerámico tradicional en atmósfera de aire.

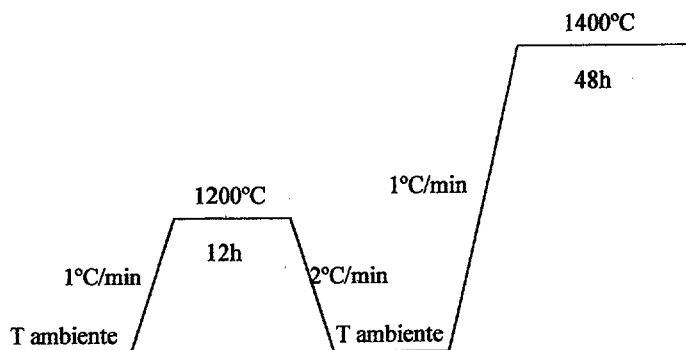


Figura III.1-2.—Ciclo del tratamiento térmico para la síntesis de NiFe_2O_4 a partir del método cerámico tradicional en atmósfera de aire.

III.1.2.1 Condiciones de la Molienda Mecánica

En el caso de la ferrita de magnesio se ha empleado un molino centrífugo de bolas, Fritsch Pulverisette-6, a la máxima velocidad (680 rpm). El sentido de giro era cambiado cada 2-3min, aproximadamente, con el fin de evitar la aglomeración.

En el caso de la ferrita de níquel se han empleado dos molinos diferentes para llevar a cabo el proceso de amorfización, en las mismas condiciones que durante el proceso de mecanosíntesis.

Con objeto de evitar la contaminación de tipo magnético se emplearon contenedor y bolas de ágata, de 99.9% de pureza.

La atmósfera, durante todos los procesos de molienda, ha sido aire.

En la Tabla III.1-IV y Tabla III.1-V se muestran las condiciones de molienda para la MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 . Se ha evaluado la influencia del proceso de molienda con diferentes RM_{b-p} y diferentes molinos.

Tabla III.1-IV.- Condiciones del proceso de molienda para el polvo de ferrita de Mg preparada por el método cerámico. El tiempo de parada fue de 25 horas.

Serie	Molino	Contenedor-bolas	ϕ (mm)	RM _{b-p}
Serie 1	Centrífugo	Ágata	10	6:1
Serie 2				13:1
Serie 3				28:1

Tabla III.1-V.- Condiciones del proceso de molienda para el polvo de ferrita de níquel preparada por el método cerámico.

Serie	Molino	Contenedor-bolas	ϕ (mm)	RM _{b-p}
Serie 4	Centrífugo	Ágata	10	10:1
Serie 5				20:1
Serie 6	Vibratorio			4:1

III.1.2.2 Recogida de muestras

Para evaluar los posibles cambios estructurales y magnéticos en cada una de las ferritas, como consecuencia del proceso de molienda, se han tomado muestras a intervalos regulares de tiempo.

En el caso de MgFe₂O₄ se recogieron muestras a intervalos de tiempo regulares (cada 1h) hasta 25h. Respecto a NiFe₂O₄ se han recogido muestras a intervalos de tiempo regulares (cada 15 min. durante las dos primeras 2h de molienda, después cada 1h hasta las 10h de molienda y cada 4h hasta el final). El tiempo total de proceso de molienda para las series correspondientes a NiFe₂O₄ ha sido mayor en relación a MgFe₂O₄, ya que no aparecían nuevos máximos de difracción hasta tiempos superiores a 25h.

III.2 Caracterización

III.2.1 Difracción de Rayos-X

Las muestras, en forma de polvo, se han caracterizado, mediante la difracción de rayos-X, usando la técnica de Debye-Scherrer.

Se ha utilizado un difractómetro automático Philips –modelo X’Pert- trabajando a un voltaje de 40KV y a una intensidad de 40mA. La radiación utilizada ha sido la K_{α} del cobre ($\lambda_1=1.5406\text{\AA}$, $\lambda_2=1.5444\text{\AA}$), filtrada con un monocromador de grafito. La recogida de datos se realizó mediante el barrido por pasos entre $2\theta=10-80^\circ$ y con un tamaño de paso de goniómetro de 0.02° y un tiempo de contaje de 1.5 s y 15 s por paso, para experimentos de rutina y de noche respectivamente.

III.2.1.1 Tratamiento de los datos de difracción: FULLPROF

El análisis de la información contenida en los difractogramas ha sido evaluado mediante el ajuste de perfil del patrón de difracción, utilizando para ello el programa FULLPROF [104] que permite refinar simultáneamente los parámetros de red y el fondo, obteniendo parámetros de red bastante precisos. Así mismo, permite corregir el desplazamiento del cero del difractograma. Dicho programa es una versión modificada del programa DBW de Young y Wiles [111]. Este programa presenta una gran versatilidad en tanto que permite el tratamiento simultáneo de hasta ocho fases, tiene en cuenta las posibles orientaciones preferenciales y la dependencia de la anchura de las reflexiones, y permite elegir la función del perfil de las mismas.

La principal característica del programa es que emplea el perfil completo del difractograma y lo compara con el calculado, obtenido éste a partir de una función que se va minimizando por el método de mínimos cuadrados y se extiende a todos los puntos del diagrama. Dicha función tiene en cuenta la fase cristalográfica, las posibles reflexiones de Bragg de la fase, el factor de escala, la intensidad integrada de las reflexiones, el fondo en cada una de las reflexiones, así como efectos microestructurales e instrumentales.

Después de cada ciclo de refinamiento, el programa FULLPROF proporciona diversos factores de confianza entre los que cabe destacar:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{iobs.} - y_{ical.}|}{\sum_i y_{iobs.}} \quad (\text{eq. 1})$$

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i \omega_i (y_{iobs.} - y_{ical.})^2}{\sum_i \omega_i y_{iobs.}^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Índice del Perfil Ponderado}) \quad (\text{eq. 2})$$

$$R_E = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i y_{iobs.}^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Índice Esperado para } R_{wp}) \quad (\text{eq. 3})$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_E} \right)^2 \quad (\text{Índice Bondad del Ajuste}) \quad (\text{eq. 4})$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_{iobs.} - I_{ical.}|}{\sum_k |I_{iobs.}|} \quad (\text{Índice de Bragg}) \quad (\text{eq. 5})$$

donde, y_{iobs} e y_{ical} corresponden al número de cuentas observado y calculado para cada posición angular, $2\theta_i$; ω_i representa el peso estadístico de cada reflexión, I_k es la intensidad integrada de la reflexión k y $(N-P+C)$ es el número de grados de libertad (N es el número de puntos en el difractograma, P el número de parámetros a refinar y C el número de ligaduras).

Los valores absolutos de estos índices no tienen un significado intrínseco más que cuando los errores sistemáticos son inexistentes, lo cual nunca ocurre en realidad, y en consecuencia no existe un valor patrón para decir que el refinamiento es correcto. No obstante, Young y Wiles [111] propusieron basándose en el refinamiento de compuestos estándar, los siguientes valores:

$$12 < R_p < 20$$

$$13 < R_{wp} < 25$$

$$3 < R_B < 11$$

R_{wp} es el índice más significativo para decidir cuando un modelo estructural es correcto o no, ya que está relacionado con la estadística de la medida y la función que se minimiza. R_E es el valor esperado para R_{wp} , si nos atenemos a consideraciones estrictamente estadísticas, por lo que da una idea de la calidad de la medida experimental. χ^2 relaciona R_{wp} y R_E , por lo que es una medida de la bondad del ajuste realizado, que debe estar lo más próximo a 1.

Debido a la existencia de errores sistemáticos, fundamentalmente la mala elección de la función de perfil, es necesario elegir algún otro índice, además de R_{wp} , para indicar la bondad del modelo estructural propuesto. Young y Wiles, así como Rodríguez-Carvajal [104] proponen R_B que se basa en el valor de las intensidades de los picos de difracción.

III.2.2 Tamaño de Dominio Cristalino y Microdeformaciones

La determinación del tamaño de dominio cristalino (TDC) en Å, y microdeformaciones, ϵ en %, se ha realizado a partir de la anchura de los máximos de difracción.

La anchura de los máximos de difracción es debida al ensanchamiento puro debida a la muestra ($\beta_{muestra}$) más el ensanchamiento instrumental ($\beta_{instrumental}$) propio del equipo de medida. La anchura instrumental es debida a la divergencia del haz incidente, diámetro de la muestra, y al carácter no estrictamente monocromático de la radiación.

Para la determinación de la anchura integral ($\beta_{observada}$) y la anchura a media altura ($FWHM_{observada}$) para cada una de las reflexiones se hace un ajuste del perfil de difracción utilizando el programa “PROFIT” [113] y se tiene en cuenta únicamente la contribución $K_{\alpha 1}$.

III.2.2.1 Determinación de la Anchura Instrumental

Para la determinación de la anchura instrumental se utiliza un patrón de Si policristalino (NIST) empleando las mismas condiciones que los experimentos (1h y 15h).

A partir del patrón de difracción de rayos-X se realiza una búsqueda automática de todos máximos de difracción mediante el programa PROFIT, teniendo en cuenta únicamente la contribución $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54060\text{\AA}$). Se determinan las anchuras integrales ($\beta_{experimentales}$) y la anchura total a media altura (FWHM). Dado que la muestra es muy cristalina, se considera que toda la anchura experimental es consecuencia de la anchura instrumental, determinándose el error instrumental en todo el intervalo de 2θ registrado.

III.2.2.2 Anchura de la Muestra

La extensión del ensanchamiento del pico de la muestra como consecuencia del tamaño de los cristalitos (longitud coherente, L), viene dada por la fórmula de Scherrer (abreviada por F-S) (eq. 6):

$$\beta = \frac{k \times \lambda_{\alpha 1}}{L \times \cos \theta} \text{ (en radianes),} \quad (\text{eq. 6})$$

siendo el valor de la constante, factor de forma, $k=0.9$, β la anchura a media altura (FWHM) para cada reflexión y L el tamaño de dominio cristalino, en Å.

La anchura debida a las tensiones internas inhomogéneas (longitud incoherente, ϵ) puede ser descrita por la (eq. 7):

$$\beta_{\text{microdeformacion}} = 4\epsilon \tan \theta \text{ (en radianes),} \quad (\text{eq. 7})$$

siendo ϵ “las microdeformaciones”, en tanto por uno.

III.2.2.3 Determinación del TDC y Microdeformaciones

La determinación del TDC y microdeformaciones se ha realizado mediante tres métodos: fórmula de Scherrer [105], método de Williamson-Hall [106] y el programa Rietquan [108].

III.2.2.3.1 Fórmula de Scherrer

A partir de la ecuación de Scherrer (eq. 6) se ha determinado el TDC para las muestras de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 durante el proceso molienda, y para el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante el proceso de mecano-síntesis, hasta la formación de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

Conocida la ($\text{FWHM}_{\text{instrumental}}$) en función del ángulo en las mismas condiciones que el registro de cada difractograma, se determina la anchura a media altura de la muestra ($\text{FWHM}_{\text{muestra}}$), a partir de la ecuación:

$$\text{FWHM}_{\text{muestra}} = \left((\text{FWHM}_{\text{experimental}})^2 - (\text{FWHM}_{\text{instrumental}})^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{eq. 8})$$

Conocida la $\text{FWHM}_{\text{muestra}}$, y con la F-S, se calcula el TDC.

Mediante este método no se puede estimar las microdeformaciones o tensiones internas de la muestra.

La F-S se ha empleado de dos formas distintas, una, considerando un único máximo de difracción, y otra, considerando el mayor número de reflexiones del patrón de difracción de RX.

a) Considerando un ÚNICO máximo de difracción

Durante el proceso de mecano-síntesis de las fases magnéticas, se ha evaluado el tamaño de dominio cristalino a partir de la reflexión más intensa (hkl) y de la segunda del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Durante el estudio de la influencia del proceso de molienda en muestras policristalinas, de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , se ha determinado el TDC considerando un único máximo de difracción, el más intenso (311) o el segundo (220).

b) Considerando TODOS los máximos de difracción

Para cada patrón de difracción de rayos-X, se determina el TDC según cada uno de los máximos de difracción. El TDC final de la muestra se determina a partir de la media considerando todos TDC.

En principio, se tiene en cuenta el mayor número de máximos de difracción posibles, pero dado que la calidad de los difractogramas disminuye con el proceso de molienda, y la intensidad de éstos disminuye, hay que despreciar algunos de ellos, debido a que el dato que nos proporcionan no tiene ningún valor lógico.

III.2.2.3.2 Método de Williamson-Hall

A partir de (eq. 9), considerando las anchuras integrales ($\beta_{\text{observada}}$ y $\beta_{\text{instrumental}}$), en vez, de las anchuras a media altura, para cada uno de los máximos de difracción, se obtiene la anchura integral de la muestra. La anchura integral de la muestra es debida a dos contribuciones: el tamaño de dominio cristalino (L) y las microdeformaciones (ϵ). Del ajuste por mínimos

cuadrados de la (eq. 11), considerando todos los máximos de difracción, se obtiene el tamaño de dominio cristalino (L , en Å) y las microdeformaciones (ε , en tanto por uno).

$$\beta_{\text{muestra}}^2 = \beta_{\text{observada}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2 \quad (\text{eq. 9})$$

$$\beta_{\text{muestra}} = \beta_{\text{tamaño-cristalitos}} + \beta_{\text{microdeformaciones}} \quad (\text{eq. 10})$$

$$\beta_{\text{muestra}} \frac{2\pi}{360} \cos \theta = \frac{k \times \lambda_{\alpha 1}}{L} + 2\varepsilon \sin \theta, \text{ con } k=0.9 \quad (\text{eq. 11})$$

III.2.2.3.3 Evolución del TDC: Programa Rietquan

El estudio de la evolución del TDC y las microdeformaciones se ha realizado mediante el programa RIETQUAN [107]. Este es un programa de propósito general basado en el ajuste de los perfiles de difracción [108], [109], [110].

Rietquan permite el refinamiento simultáneo de la estructura cristalina, ancho de pico y textura, aparte del análisis de múltiples fases. El ajuste puede realizarse de modo automático, o de modo manual, ajustándose el programa a la clase de análisis que el usuario precise en cada caso: estructura cristalina, tamaño de dominio cristalino, microdeformaciones, orientaciones preferenciales, análisis de textura, análisis cuantitativo de las fases presentes, etc.

Para evaluar el TDC y las microdeformaciones de las muestras, durante los procesos de molienda, previamente se han determinado los parámetros instrumentales (anchura y asimetría) a partir del diagrama de difracción de una sustancia patrón muy cristalina, como es Silicio estándar.

Conocidos los parámetros instrumentales, es necesario introducir las posiciones y grupo espacial de las ferritas MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , para poder refinar el patrón de difracción de rayos-X de cada una de las muestras, y así determinar la evolución del TDC y microdeformaciones, ε con el tiempo durante la molienda.

III.2.2.3.4 Microdeformaciones Internas

Se han estimado las microdeformaciones internas mediante la ecuación 7, considerando la anchura total a media altura en vez de la anchura integral. Previmemente, se ha determinado la anchura total a media altura experimental para cada una de las muestras, mediante el ajuste del todo el perfil de difracción de RX mediante el programa “Profit”, considerándose únicamente la $K_{\alpha 1}$ y descontándose la anchura instrumental (eq. 8). Se ha estimado las microdeformaciones para el máximo de difracción más intenso de las ferritas, (311).

$$\varepsilon = \frac{\beta_{\text{muestra}}}{4\text{tg}\theta}, \text{ en radianes y en tanto por uno} \quad (\text{eq. 12})$$

III.2.3 Difracción de Rayos-X a Alta Temperatura

La caracterización del polvo policristalino de la MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 mediante difracción de Rayos-X a alta temperatura se realizó utilizando una cámara de alta temperatura (Anton Paar) que se acopla al difractómetro X’Pert- trabajando a un voltaje de 40KV y a una intensidad de 40mA-. Las muestras han sido depositadas sobre una lámina de platino, y calentadas desde temperatura ambiente hasta 800°C en alto vacío ($<10^{-5}$ torr).

Los patrones de difracción se han registrado en el intervalo de $2\theta=22-70^\circ$, con un paso de 0.02° y un tiempo de conteo de 4 s por paso.

Se ha ajustado el perfil de difracción de rayos-X, mediante el programa PROFIT [113], teniendo en cuenta, únicamente, la contribución $K_{\alpha 1}$ para determinar la intensidad de los picos (220) y (400).

III.2.4 Análisis Termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico se evalúan los cambios de peso en función de la temperatura. Los datos obtenidos proporcionan información referida a la estabilidad térmica, composición y descomposición de la muestra ([115], [117], [118], [119]).

Se ha utilizado un Analizador Termogravimétrico Modelo TGA-7 de Perkin-Elmer. Se ha trabajado en todos los casos con una cantidad de muestra próxima a los 10-15 mg. El intervalo de temperatura ha sido desde 50 °C hasta 950 °C. La velocidad de calentamiento ha sido fijada a 10 °C/min en atmósfera de aire seco.

III.2.5 Análisis termomagnetométrico, TGM

Basándonos en el procedimiento de calibración de la termobalanza TGA-7 hemos realizado un estudio termomagnetométrico (TGM) de las diferentes muestras, lo que nos permite evaluar la temperatura de transición magnética, y así establecer una correlación entre las propiedades magnéticas y el tiempo de molienda.

Para cada una de las muestras sobre las que se ha realizado el análisis termogravimétrico convencional se realiza el análisis termomagnetométrico. Se somete a la muestra, depositada en el pocillo de platino del TGA, al campo magnético creado por el imán permanente, lo que provoca un incremento de peso debido a la atracción magnética. El imán se ajusta de tal forma que el incremento de peso sea máximo. Posteriormente, se registra la pérdida de peso en función de la temperatura manteniendo fijo el imán. El intervalo de temperatura en el que se han realizado los experimentos ha sido de 50 a 750 °C, con una velocidad de 10 °C/min y atmósfera de aire seca. Las pérdidas de peso en este análisis son únicamente debidas a las transiciones magnéticas, ya que mediante el análisis termogravimétrico previo se ha confirmado que no había otras pérdidas de peso. Como las ferritas estudiadas presentan ferrimagnetismo a temperatura ambiente, a una cierta temperatura se observa una pérdida de peso, atribuida únicamente a la desaparición del ferrimagnetismo. Mediante la primera derivada de la curva de TGM (DTGM) se determina la temperatura de Curie como el “offset” del termomagnetograma [115].

III.2.6 Propiedades Magnéticas

III.2.6.1 Medidas de la Susceptibilidad Magnética

Se ha medido la variación de la susceptibilidad con la temperatura para las muestras correspondientes a la Serie 2 durante el proceso de molienda de MgFe_2O_4 con el objetivo de validar la técnica de termomagnetometrías con la que se ha determinado la temperatura de transición magnética para todas las muestras. La muestra se coloca en un pocillo que es

introducido en un horno y sometida a un campo magnético constante de 1.1T. El intervalo de temperatura elegido ha sido desde temperatura ambiente hasta 525 °C. La atmósfera fue aire.

La medida de la variación de la susceptibilidad se realizó en la Universidad Complutense de Madrid, en el departamento de Química Inorgánica.

III.2.6.2 Curvas de Histéresis a Temperatura Ambiente

Las curvas de histéresis, a temperatura ambiente, se han registrado mediante un magnetómetro de muestra vibrante [116]. El campo de 1.1T es creado por dos cilindros Halbach que, al rotar uno respecto a otro, generan un campo magnético variable. La muestra es vibrada a 29.4Hz, lo cual inducía un voltaje que es convertido en saturación. Las muestras son pulsadas en un campo de 6.5 MA/m antes de la medida. Diariamente había que calibrar el equipo con una muestra de Ni, de peso conocido, para optimizar la sensibilidad del equipo. Las muestras se han preparado mezclando, aproximadamente, 20mg de muestra con una resina epoxi en un “*portamuestras*” cilíndrico. La resina termoestable empleada fue “*Lecoset 7007*”, que es una resina que cura en frío en un tiempo aproximadamente de 24h.

La caracterización magnética mediante esta técnica se realizó en el Trinity College de Dublín en el departamento de Física Aplicada.

III.2.6.3 Curvas de Magnetización a Baja Temperatura

Las curvas de histéresis a 5 K se han realizado con un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device). La realización del experimento se llevó a cabo de la siguiente manera: se enfrió la muestra hasta 5K en ausencia de campo magnético, y posteriormente se aplicaba un campo magnético desde 5T a -5T.

En la Tabla III.2-I se muestran los tiempos de molienda para cada una de las muestras analizadas correspondientes a MgFe_2O_4 (Serie 2 y Serie 3) y NiFe_2O_4 (Serie 4 y Serie 5).

Se ha excluido la Serie 1, ya que como las condiciones de molienda eran las menos agresivas, se consideró que era más interesante llevar a cabo el estudio de la influencia de la molienda mecánica en las Series 2 y 3, para MgFe_2O_4 .

Se han excluido las muestras correspondientes a la Serie 6, ya que al realizarse en molino vibratorio, en condiciones muy diferentes a la Serie 4 y Serie 5, no se podrían establecer comparaciones.

Las medidas han sido realizadas en el servicio de Magnetismo, del departamento Química Inorgánica, en la Universidad Complutense de Madrid.

Tabla III.2-I.- Muestras analizadas a distintos tiempos, para la evaluación de la influencia del proceso de molienda mecánica, en las curvas de histéresis, en MgFe_2O_4 (Serie 2 y Serie 3) y en NiFe_2O_4 (Serie 4 y Serie 5).

Tiempo Molienda (h)													
SERIE 2	0		1		2		6		12		17		
SERIE 3	0		1		2		5		12		17		
SERIE 4	0	0,25	1	3	14	22	54	70	126	174	202	250	294
SERIE 5	0	0,25	1	3	10	22	46	74	143	178			

III.2.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Philips XL30, en el que se han analizado las muestras previamente metalizadas con una aleación de Au/Pd, para llevar a cabo el estudio morfológico de las muestras y la determinación cuantitativa de todos los elementos pesados presentes. La metalización de las muestras se hace mediante una evaporación al vacío o "sputtering" iónico.

Como consecuencia de que todas las muestras son en forma de polvo, y hay que realizar vacío en la cámara del microscopio para la observación, se han preparado compactando las muestras en una pequeña pastilla.

Se han realizado microanálisis utilizando la Espectroscopía de Energía Dispersiva (E.D.S.) ([112]) para poder conocer el grado de homogeneidad de la muestra, la composición de cada fase y de una forma aproximada las proporciones en que se encuentra cada una. Se ha evaluado la contaminación que se produce como consecuencia de los útiles de molienda.

III.3 Bibliografía

- [104] J. Rodríguez-Carbajal, "FULLPROF: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the Matching Analysis, 127, Toulouse, Francia (1990).
- [105] A. Guinier, X-ray Diffraction, Ed. Freeman 1963, 124.
- [106] S.G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- [107] www.ccp14.ac.uk
- [108] M. Ferrari and L. Lutterotti, "Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by X-ray diffraction", *J. Appl. Phys.*, **76** (11) (1994) 7246.
- [109] S. Matthies, L. Lutterotti and H.-R. Wenk, "Progress in combining Rietveld and QTA Algorithms on Advanced Level", Presented at ICOTOM 11, China, Sept. 1996.
- [110] M. Ferrari, L. Lutterotti, S. Matthies, P. Polonioli, H.-R. Wenk, *Mat. Sci. Forum*, **228-231** (1996) 83.
- [111] R.A. Young y D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* **15** (1982) 430.
- [112] G. Cliff, G.W. Lorimer., *J. Microsc.* (Oxford) **103**, (1975) 203.
- [113] Software suministrado por PHILIPS Analytical X-Ray. E.J. Sonneveld and R. Delhez. Versión 1.0c. Philips Electronic N.V. (1996).
- [114] Li Lu and Man On Lai, "*Mechanical Alloying*". Ed. Kluwer Academic. 1998.
- [115] R.F. Speyer "Thermal Analysis of Materials". Ed. Marcel Dekker, Inc. 1994.
- [116] O. Cugat, R. Byrne, J. McCaulay, J.M.D. Coey, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, N° 11 (1994) 3570.
- [117] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratos. "Introducción a la Ciencia de Materiales". Técnicas de Preparación y Caracterización". CSIC. Madrid. 1993.
- [118] W.W. Wendlandt "Thermal Methods of Analysis". New York. Ed. Wiley, 1986.
- [119] C.J. Keatch, D. Dollimore "An Introduction to Thermogravimetry". London. Ed. Heyden, 1975.

IV.-Resultados y Discusión

Los estudios realizados en esta Tesis Doctoral se pueden agrupar en dos grandes apartados: uno, el estudio del Proceso de Síntesis de Ferritas Blandas con estequiometría MFe_2O_4 , siendo $M=Mg$ y Ni , mediante procesos de Mecanosíntesis, y un segundo apartado, la evaluación de la Influencia de la Molienda Mecánica en Ferritas Policristalinas de MFe_2O_4 , siendo $M=Mg$ y Ni , preparada por métodos convencionales (método cerámico).

En ambos apartados se ha analizado la influencia de las condiciones de molienda: tipo de molino, tiempo, material de los útiles de molienda, relación masa de las bolas:masa de polvo, diámetro de bolas, medio de molienda (seca o húmeda) en las propiedades, tanto estructurales como magnéticas

Los resultados de esta Tesis se presentan agrupados de acuerdo, a los procesos empleados (Mecanosíntesis y Molienda Mecánica) y, según las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las muestras durante dichos procesos. Para cada técnica experimental, hay varios subapartados, el primero, relacionado con la identificación de los reactivos iniciales para cada uno de los procesos, otro relacionado con el proceso de mecanosíntesis y otro, con el proceso de la molienda mecánica. Y dentro de cada subapartado, se analizarán los cambios con el tiempo de molienda para cada una de las ferritas estudiadas, ($MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$).



IV.1 Proceso de Mecanosíntesis

En este apartado se presentan los resultados relativos a la síntesis por procesos de mecano-síntesis de las ferritas MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 a partir de los reactivos iniciales ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y hidroxicarbonato de Ni o Mg). Se ha estudiado la influencia de tipo de molino, material de los útiles de molienda, diámetro de bolas, medio de molienda (seco o húmedo) en la reacción de síntesis, y la $\text{RM}_{\text{b-p}}$.

Como consecuencia de las características de los reactivos, el avance de la reacción se ha seguido mediante DRX, observando la evolución de los máximos de difracción del reactivo cristalino ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), análisis termogravimétrico, evaluando la descomposición de los hidroxicarbonatos amorfos y análisis termomagnetométrico (evaluando la temperatura de transición magnética de las ferritas). En este apartado sólo se estudiará la evolución de los patrones de difracción. El análisis termogravimétrico y termomagnético se llevará a cabo en los apartados IV.4.2 y IV.5.1.

IV.1.1 Caracterización de los Reactivos

En las Figura IV.1-1 y Figura IV.1-2 se muestran los patrones de difracción rayos-X de los reactivos de partida para la preparación de MgFe_2O_4 y de NiFe_2O_4 , respectivamente: óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hidroxicarbonato de magnesio hidratado $((\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, hidroxicarbonato de níquel hidratado $\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. También se han incluido los patrones de DRX del polvo policristalino de las ferritas MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

Se observa como, tanto el hidroxicarbonato de magnesio como el de níquel, presentan baja cristalinidad, con máximos de difracción muy anchos y relativamente poco intensos, a diferencia del óxido de hierro que tiene sus reflexiones características bien definidas identificándose perfectamente como hematita (JCPSD: 13-0534).

Hay que indicar que los máximos de difracción más intensos del MgFe_2O_4 y del NiFe_2O_4 coinciden con algunos del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No obstante, hay una reflexión relativamente intensa, $2\theta \cong 43^\circ$, correspondiente a la reflexión (400) característica de ambas ferritas que no coincide con ninguna del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ni de los hidroxicarbonatos.

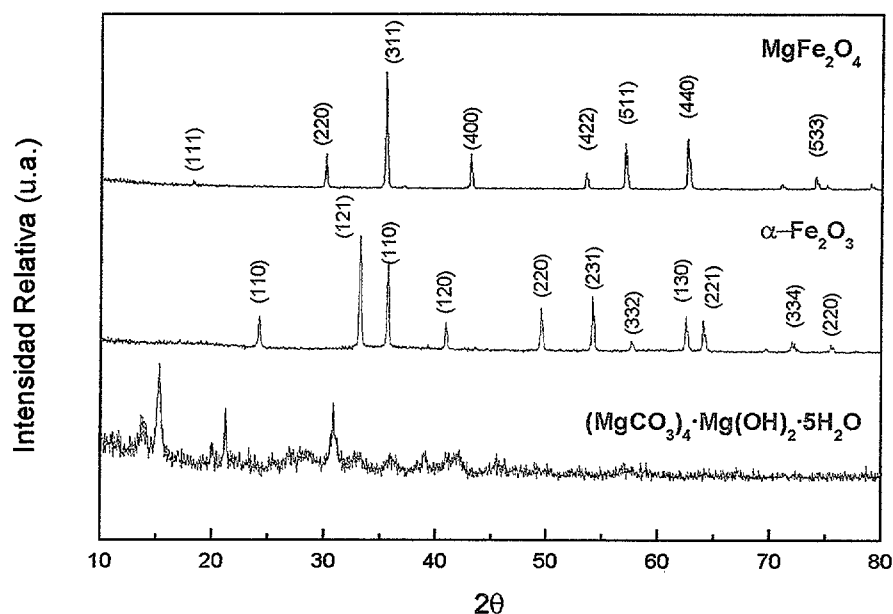


Figura IV.1-1.- Patrones de difracción de RX de los reactivos iniciales ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), junto con el correspondiente a la ferrita de magnesio policristalina. Se han indexado los diagramas correspondientes al óxido de hierro y MgFe_2O_4 , señalándose los índices de Miller de las reflexiones.

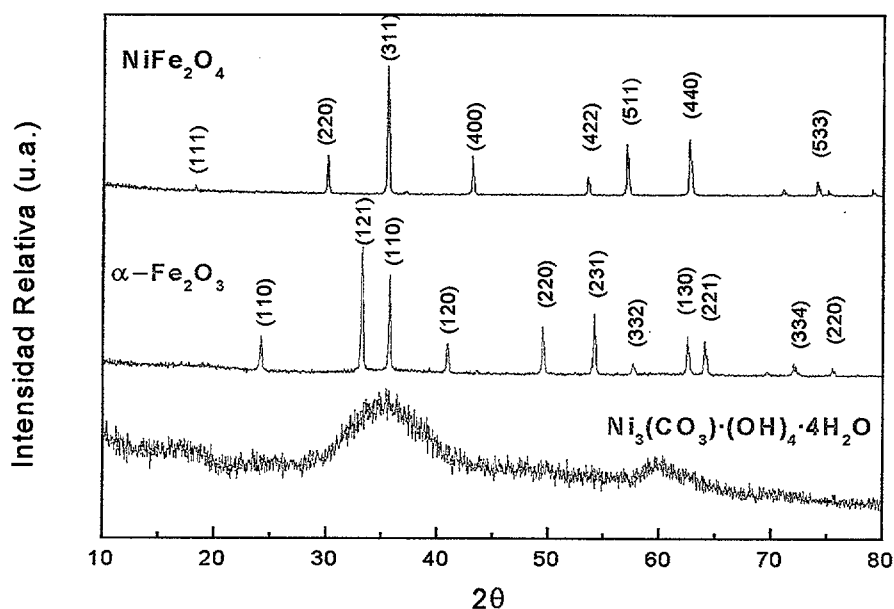


Figura IV.1-2.- Difractogramas de los reactivos iniciales ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para la obtención de la ferrita de níquel vía molienda mecánica, junto con el patrón de difracción de la ferrita NiFe_2O_4 policristalina. Se han indexado los patrones de DRX del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NiFe_2O_4 .

IV.1.2 Condiciones Experimentales

Se ha estudiado la influencia de las condiciones experimentales (Tabla III.1-II, pag. 55) para la formación de ferrita, vía reacciones mecanoquímicas. Como punto de referencia para este estudio, vamos a considerar la aparición de los picos de difracción de RX más intensos de la ferrita.

El primer inconveniente, que nos podemos encontrar, para determinar el tiempo necesario para la formación de ferritas mediante DRX, es que la fase preparada sufra procesos de amorfización, lo que supone disminución en la intensidad de las reflexiones. Además hay que tener en cuenta los solapamientos de máximos de difracción de RX con otras fases, de hecho esto ocurre en ambas ferritas ya que la reflexión más intensa, coincide con la segunda más intensa del óxido de hierro.

Para la determinación del “*tiempo mínimo*” necesario para la obtención de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 se han considerado dos criterios, simultáneamente:

- la aparición del máximo de difracción a $2\theta=43^\circ$ correspondiente a la reflexión (400) de la MgFe_2O_4 y de la NiFe_2O_4 , que no coincide con ninguna reflexión del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este criterio es aplicable para series con bajos tiempos de molienda, ya que al aumentar el tiempo de molienda, el fondo de los difractogramas aumenta, impidiendo detectar dicho máximo de difracción, y
- la equiparación de los dos máximos de difracción más intensos del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a $2\theta=33^\circ$ y 35.5°). La razón es porque el 2º más intenso (de 35.5°) coincide con el más intenso de las ferritas.

Hay que señalar que, mediante la técnica de DRX, no podemos distinguir entre MgFe_2O_4 y Fe_3O_4 , y NiFe_2O_4 y Fe_3O_4 , y soluciones sólidas de éstos, debido a que únicamente existen pequeñas diferencias en la intensidad de los máximos de difracción y en el ángulo 2θ , y además, como consecuencia de que durante el proceso de mecanosíntesis disminuye el TDC de todas las fases presentes, se observa un ensanchamiento de los máximos de difracción y un aumento del ruido, lo cual dificulta la identificación y diferenciación de las fases.

IV.1.2.1 Ferrita de Magnesio

En las Figura IV.1-3, Figura IV.1-4 y Figura IV.1-5 se muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos-X con el tiempo de molienda para la ferrita de magnesio preparada en un molino centrífugo utilizando, vasija y bolas (10mm de diámetro) de acero inoxidable con distintas RM_{b-p} , 30:1, 40:1 y 50:1 (Tabla III.1-II, pag. 55). Todas ellas presentan una característica común, y es que los picos de difracción de los reactivos, se ensanchan y disminuyen su intensidad con el tiempo de mecano-síntesis. En las figuras se han identificado todas las fases presentes a diferentes tiempos durante el proceso de mecano-síntesis.

En el primer caso (RM_{b-p} 30:1; Serie A2 (Figura IV.1-3)) al inicio del proceso, sólo se observan las reflexiones características de los reactivos de partida, el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el hidroxicarbonato de magnesio hidratado (en este caso, únicamente la más intensa, a 31°). A bajos tiempos, el máximo de difracción correspondiente al hidroxicarbonato de magnesio desaparece, manteniéndose los relativos al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Según avanza el proceso de mecano-síntesis, se produce una disminución de la intensidad junto con un ensanchamiento de los picos de difracción de RX del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. También se observa un ligero aumento en la intensidad del pico a $2\theta=35.5^\circ$, que coincide con el (311) del MgFe_2O_4 y el (110) del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Después de 92h de molienda, el pico más intenso de MgFe_2O_4 (311) alcanza la misma intensidad que el más importante del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ el (121). Además, la aparición a 155 horas de molienda de otros picos asignables a la ferrita de magnesio, que no solapen con los del óxido ($2\theta=43$) corroborará que MgFe_2O_4 se ha formado [121].

En la Figura IV.1-4 se muestra la evolución de los diagramas de difracción de la Serie A3 ($RM_{b-p}=40:1$) con el tiempo de molienda. El comportamiento es muy similar al descrito para la Serie A2, con la diferencia que únicamente, ahora, se necesitan 80h para que se igualen los máximos de difracción de 33° y 35.5° . Después de 145h, es cuando se detecta el máximo de difracción con índices de Miller (400) correspondiente a la ferrita MgFe_2O_4 . Al final del proceso, se mantienen las reflexiones debidas al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo cual nos indica que la reacción no es completa. Comparando las dos series anteriores observamos como aumentos en la RM_{b-p} reducen el tiempo de molienda para la formación de MgFe_2O_4 .

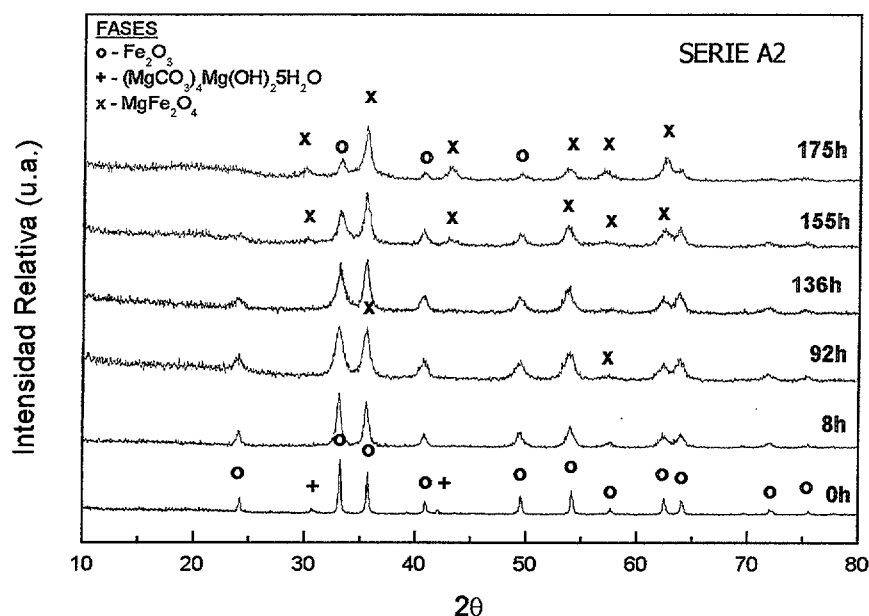


Figura IV.1-3.- Evolución de los diagramas de difracción durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A2 ($\text{RM}_{\text{b-p}}=30:1$). La formación de MgFe_2O_4 ocurre después de 92h, cuando se igualan las intensidades de los máximos de difracción de 33° y 35.5° .

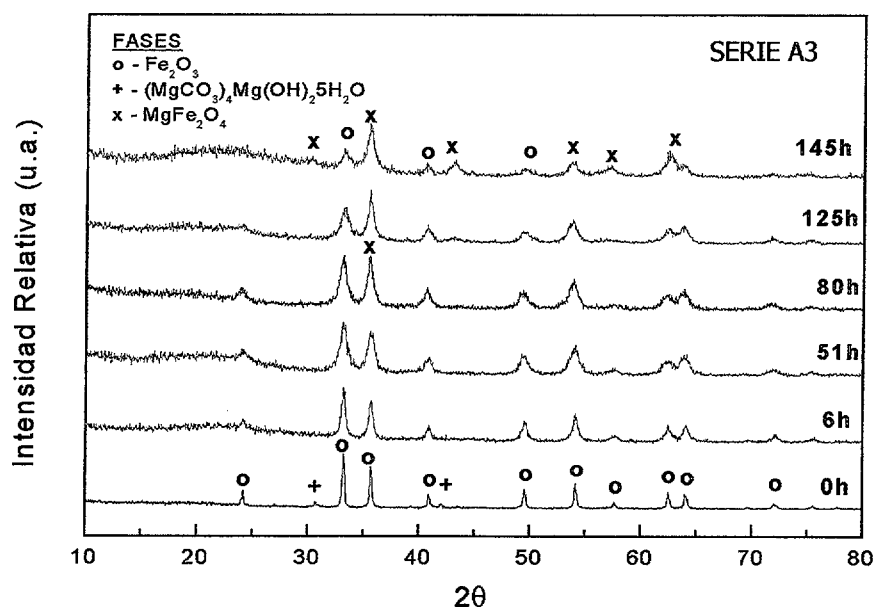


Figura IV.1-4.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A3 ($\text{RM}_{\text{b-p}}=40:1$). Se observa como la formación de MgFe_2O_4 ocurre después de 80h, que es cuando se igualan los máximos de difracción de 33° y 35.5° .

Para la Serie A4 (Figura IV.1-5), con una $\text{RM}_{\text{b-p}}$ superior a la Serie A2 y A3, el tiempo necesario para que se igualen los máximos es de 72h, mientras que para la aparición del pico (400) sólo se necesitan 143h. En consecuencia, se observa, una relación directa entre el tiempo necesario y la $\text{RM}_{\text{b-p}}$. Además, y a diferencia de lo que sucedía en las series anteriores (A2 y A3), después de 200h, únicamente aparecen máximos de difracción correspondientes a

la ferrita de magnesio, no detectándose la presencia de reactivos iniciales ni de otras fases consecuencia del posible fenómeno de la contaminación, no descartándose su existencia en estado amorfo. Hay que destacar la baja cristalinidad de la ferrita formada como muestra la elevada anchura y la baja intensidad de sus máximos de difracción de RX [131].

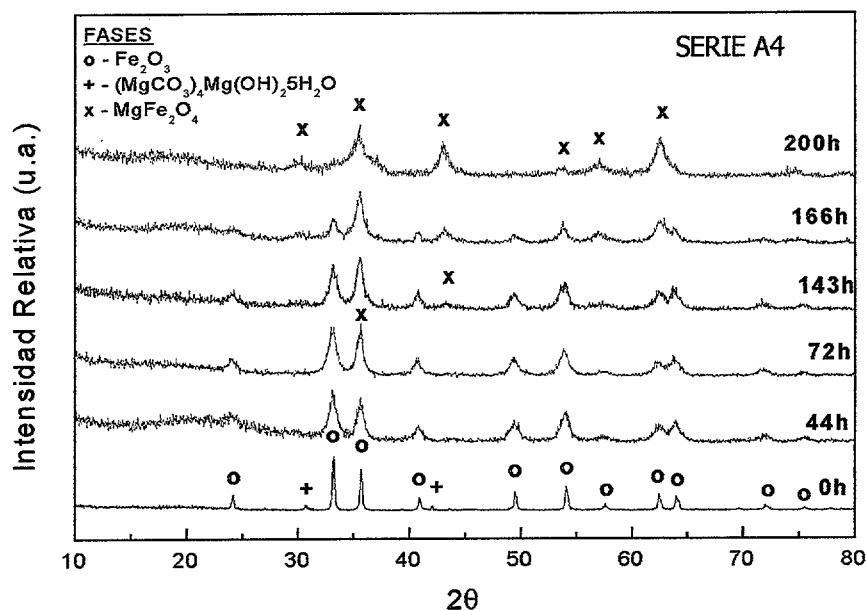


Figura IV.1-5.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A4 ($RM_{b-p}=50:1$). El tiempo necesario para la formación de la ferrita de magnesio, considerando que se igualan los máximos de difracción es 72h, mientras que la aparición del pico de 43° ocurre después de 143h.

IV.1.2.2 Ferrita de Niquel

En las Figura IV.1-6, Figura-Anexo- VIII.2-3 (pag 295) y Figura-Anexo- VIII.2-5 (pag 297) se muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos-X con el tiempo de molienda durante el proceso de mecano-síntesis con molino centrífugo con distintas RM_{b-p} , (30:1-Serie A7, 40:1-Serie A6 y 50:1-Serie A8) utilizando, vasija y bolas (10 mm de diámetro) de acero inoxidable. Dado que el hidroxicarbonato hidratado es poco cristalino, en los patrones de difracción de las muestras iniciales únicamente aparecen las reflexiones del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Conforme aumenta el tiempo, se observa, de forma análoga a lo que sucedía con la ferrita de magnesio, un ensanchamiento y una disminución en la intensidad en los máximos de difracción, lo que nos indica una pérdida de cristalinidad de los reactivos iniciales. Asimismo observamos que para tiempos de molienda relativamente cortos (3h para la Serie A7) aparece el pico (400) del NiFe_2O_4 . Resultados análogos se han obtenido para la ferrita ZnFe_2O_4 [124].

No obstante hay que señalar que ese pico junto con el que aparece a $\approx 36^\circ$ podría corresponder al NiO, el cual procedería de la descomposición del correspondiente hidroxicarbonato. Por su parte el tiempo de molienda para el que se igualan las intensidades de las reflexiones a 33 y 35.5° son siempre mayores tal y como se observa en la Tabla IV.1-I apreciándose como la síntesis del NiFe_2O_4 es más favorable que a del MgFe_2O_4 bajo las mismas condiciones experimentales.

Por otro lado, podemos ver como para las tres series (A7, A6 y A8), al final del proceso únicamente se detectan los máximos de difracción correspondientes a las fases NiFe_2O_4 y NiO, los cuales además son muy anchos indicando la baja cristalinidad [131]. Teniendo en cuenta la presencia de NiO, no se debe descartar que exista $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que no ha reaccionado y que pudiera estar en forma amorfa. En este caso la presencia de NiO o del hidroxicarbonato favorecería la amorfización del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ya que como se ha visto en la ferrita de magnesio, los picos más intensos permanecen después de elevados tiempos de molienda.

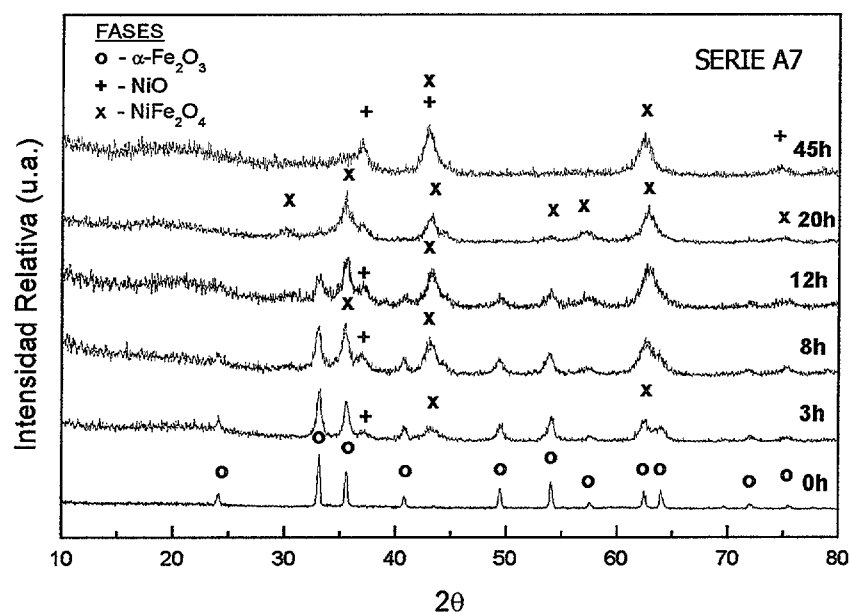


Figura IV.1-6.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecano-síntesis (Serie A7) para la obtención de NiFe_2O_4 . Se puede apreciar como después de 3h aparece un nuevo máximo de difracción (400) correspondiente a NiFe_2O_4 . Después de 45h se observan máximos de difracción correspondientes a NiO.

Es evidente que aunque con este procedimiento no obtengamos polvo ferrita puro, si que debe contribuir a activar su formación. De hecho Music y col. [160] han observado que la molienda mecánica durante 60 min permite obtener la ferrita de Ni pura a 1350°C .

En la Tabla IV.1-I se muestran los tiempos necesarios para la obtención de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 vía molienda mecánica realizada en molino centrífugo, con contenedor y bolas ($\phi_{\text{bolas}}=10\text{ mm}$) de acero inoxidable, además del tiempo máximo y las fases identificadas al final del proceso. Tal y como se ha comentado antes, el tiempo necesario para la formación de la ferrita NiFe_2O_4 es mucho menor (1/25), con la misma $\text{RM}_{\text{b-p}}$, que para la ferrita MgFe_2O_4 . Además, durante el proceso de mecano-síntesis para NiFe_2O_4 , desaparecen los máximos de difracción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, detectándose, únicamente al final del proceso, los correspondientes a las fases NiFe_2O_4 y NiO . Por el contrario, durante el proceso de mecano-síntesis para la obtención de la ferrita de magnesio, no se detectan las reflexiones correspondientes a MgO (aunque no se descarta su presencia en forma amorfa o como hidroxicarbonato), sino que desde tiempos intermedios y hasta el final, coexisten las fases MgFe_2O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabla IV.1-I.- Tiempo de formación de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 a partir del proceso de mecano-síntesis realizado en molino centrífugo (contenedor y bolas ($\phi_{\text{bolas}}=10\text{mm}$) de acero inoxidable.

FERRITA	SERIE	$\text{RM}_{\text{b-p}}$	Tiempo Formación Ferrita (h)		Tiempo Parada (h)	Fases identificadas al final del proceso (DRX)
			Igualan las reflexiones ($2\theta=33^\circ$ y 35.5°)	Aparición reflexión ($2\theta=43^\circ$)		
MgFe_2O_4	A2	30:1	92h	155	175	$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	A3	40:1	80h	145	145	$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	A4	50:1	72h	143	200	$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
NiFe_2O_4	A7	30:1	8	3	45	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$
	A6	40:1	6	4	38	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$
	A8	50:1	5	3	22	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$

IV.1.3 Optimización del Proceso

a) Influencia del diámetro de bolas

El tiempo necesario para la formación de la ferrita se muestra en la Tabla IV.1-II cuando se utilizan bolas de $\phi=20\text{ mm}$. Es curioso el hecho de que variaciones de ϕ (diámetro de bolas) produce cambios importantes en la síntesis de ferritas vía reacciones mecanoquímicas, ya que en las series correspondientes a MgFe_2O_4 , las fases identificadas al final no son las mismas,

Además se modifican los tiempos mínimos necesarios, aunque de forma contraria, ya que para la ferrita de magnesio, aumentos de ϕ reducen el tiempo, mientras que para la ferrita de níquel, bolas de ϕ mayores, disminuyen la eficacia del proceso.

b) Influencia del tipo de molino

Los resultados son muy distintos cuando se cambia el tipo de molino. En la Tabla IV.1-III se muestran los resultados de la síntesis cuando se emplea un molino vibratorio con bolas ($\phi=10$ mm) y contenedor de ágata. Bajo estas condiciones, la mecano-síntesis de ferrita MgFe_2O_4 cristalina no es posible, ya que durante el proceso de molienda a bajos tiempos se identifican únicamente los correspondientes al óxido de hierro, para luego observarse los correspondientes a la sílice, SiO_2 proveniente de la contaminación. Esto indicaría que la ferrita de magnesio ha podido ser preparada, al igual que los reactivos en estado de baja cristalinidad [131]. Por el contrario, los tiempos necesarios para la mecano-síntesis del NiFe_2O_4 son ligeramente superiores a aquellos cuando se emplea un molino centrífugo con vasija y bolas de acero, pero no hay grandes diferencias.

c) Efecto del disolvente

El efecto del disolvente (tolueno) se estudio únicamente en la ferrita de magnesio, y después de 136h es cuando aparecen indicios de la formación de la ferrita. Mientras que bajo las mismas condiciones pero en medio seco, el tiempo se reduce un tercio.

El efecto del tipo de molino, y el diámetro de bolas, así como el material de los útiles de molienda se discuten por separado para la ferrita de Mg y Ni. A modo de resumen, todos los efectos se muestran en las Figura IV.1-7, Figura IV.1-8 y Figura IV.1-9.

IV.1.3.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.1-7 se presenta la influencia de la RM_{b-p} frente al tiempo para la formación de MgFe_2O_4 para diferentes diámetros de bolas y bajo distintas condiciones de molienda, tanto en medio seco como húmedo. Se observa como el proceso de mecano-síntesis es más

efectivo cuanto mayor es el diámetro de bolas y más elevada la RM_{b-p} , y se realiza en medio seco.

Tabla IV.1-II.- Tiempo necesario para la formación de $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ a partir del proceso de mecanosíntesis realizado en Molino Centrífugo (contenedor y bolas ($\phi_{bolas}=20\text{ mm}$)) de acero inoxidable.

Ferrita	Serie	RM_{b-p}	Tiempo Formación Ferrita (h)		Tiempo Parada (h)	Fases presentes final del proceso (DRX)
			Igualan las reflexiones ($2\theta=33^\circ$ y 35.5°)	Aparición reflexión ($2\theta=43^\circ$)		
$MgFe_2O_4$	Mer16	40:1	25	25	55	$MgFe_2O_4$
	Mer2	20:1	50	50	159	$MgFe_2O_4$
	Mer3 (tolueno)	20:1	---	136	136	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + MgFe_2O_4$
$NiFe_2O_4$	A11	40:1	22	12	41	$NiFe_2O_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + NiO$
	A14	30:1	48	16	76	$NiFe_2O_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + NiO$

Tabla IV.1-III.- Tiempo para la formación de $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ vía mecanosíntesis realizado en Molino Vibratorio (contenedor y bolas ($\phi_{bolas}=10\text{ mm}$)) de ágata.

Ferrita	Serie	RM_{b-p}	Tiempo Formación Ferrita (h)		Tiempo Parada (h)	Fases presentes final del proceso (DRX)
			Igualan las reflexiones ($2\theta=33^\circ$ y 35.5°)	Aparición reflexión ($2\theta=43^\circ$)		
$MgFe_2O_4$	Mer11	2:1	>68	>68	68	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	A5	4:1	>165	>165	165	SiO_2
$NiFe_2O_4$	A9	4:1	19	12	45	$NiFe_2O_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + SiO_2$
	A12	8:1	13	8	36	$NiFe_2O_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + SiO_2$
	A15	16:1	10	5	22	$NiFe_2O_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + SiO_2$

A partir de la mezcla de los óxidos correspondientes MgO y $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, Moustafa y col. [122] utilizando bolas de acero ($\phi=10\text{mm}$), con una $RM_{b-p}=8:1$ prepararon ferrita de magnesio después de 23h. Del mismo modo que nos sucede a nosotros, a este tiempo coexisten además de $MgFe_2O_4$, los óxidos iniciales los cuales incluso después de 40h todavía aparecen. También estudiaron los efectos de 2h de molienda y posterior tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y $1300\text{ }^\circ\text{C}$, observándose para todas las temperaturas, similares resultados a partir de

los diagramas de DRX, la presencia de la ferrita de Mg, además de los óxidos, aunque la intensidad de los máximos de difracción disminuían con la temperatura.

El empleo de molino vibratorio retarda el tiempo de aparición de MgFe_2O_4 , ya que después de 165h no aparecen máximos de difracción correspondientes a MgFe_2O_4 , dándose por concluido el experimento cuando sólo se observan máximos de difracción correspondientes al óxido de silicio, SiO_2 provenientes de la contaminación, principal limitación del proceso de mecanosíntesis [123].

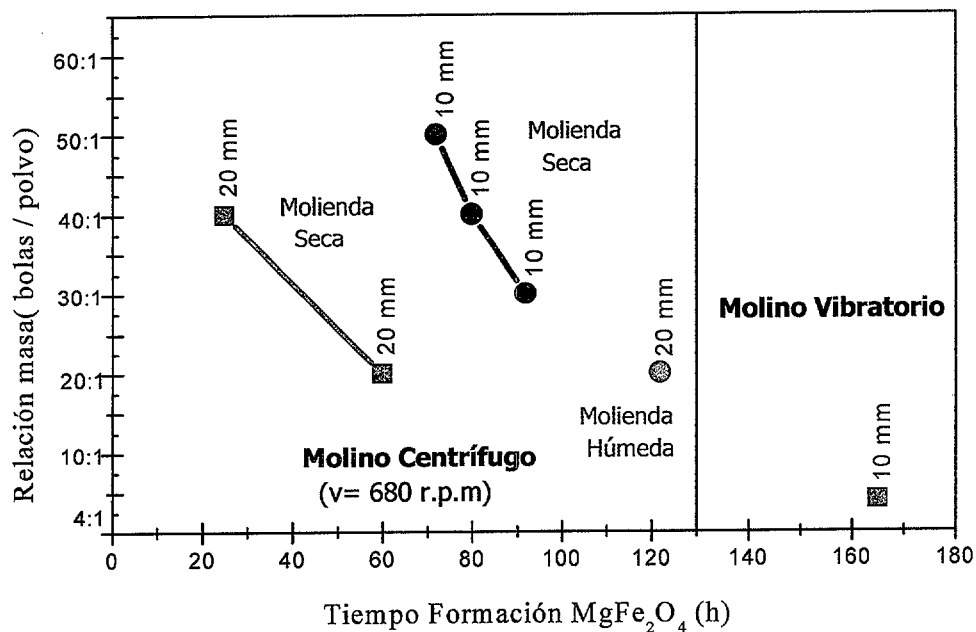


Figura IV.1-7.- Influencia de las condiciones experimentales de molienda (Tabla III.1-II, pag. 55) para la formación de MgFe_2O_4 . En el experimento realizado con un molino vibratorio, después de 165h (tiempo máximo) no se identifican máximos de difracción correspondientes a MgFe_2O_4 .

IV.1.3.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.1-8 se presenta la influencia del diámetro de bolas en la síntesis cuando se emplea un molino centrífugo, con $\text{RM}_{b-p}=40:1$ y contenedor y bolas de acero inoxidable. Se observa la presencia de un mínimo para un $\phi_{\text{bola}}=10\text{mm}$. La evolución de los patrones de difracción durante el proceso de molienda para las series A13, A16 y A11, se muestran en el ANEXO VIII.2, (Figura-Anexo- VIII.2-6, pag 297, Figura-Anexo- VIII.2-2, pag. 295 y Figura-Anexo- VIII.2-7,-pag. 298, respectivamente).

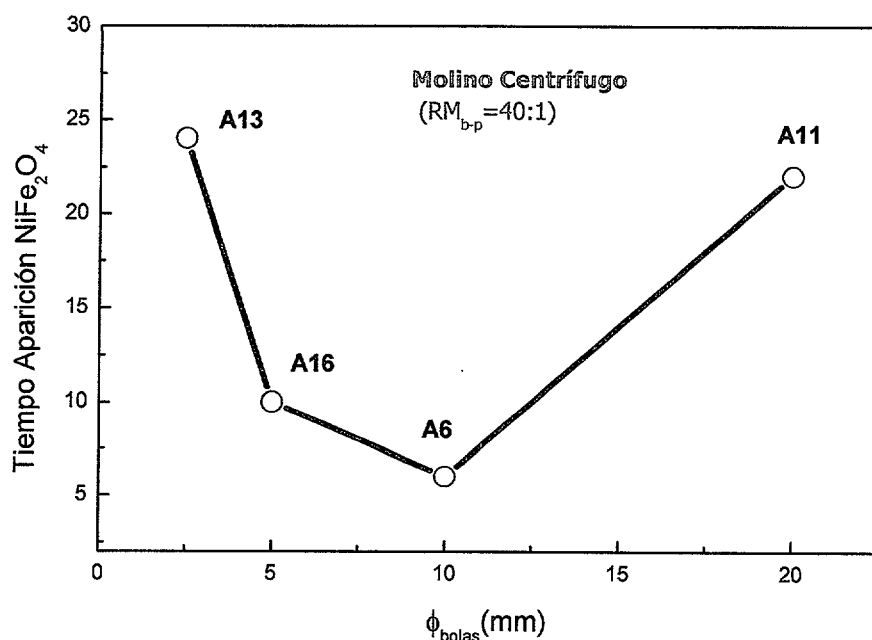


Figura IV.1-8.- Influencia de ϕ en el proceso de mecano-síntesis para la obtención de NiFe_2O_4 . (Las condiciones experimentales del proceso de molienda están indicadas en la Tabla III.1-III, pag.55).

Al comparar los procesos realizados con distintos molinos (Figura IV.1-9) se observa como es más rápida la reacción en las mismas condiciones de molienda empleando un molino centrífugo (con útiles de acero inoxidable) que un vibratorio (con útiles de ágata).

También se puede observar como la influencia del diámetro de las bolas es diferente para ambas ferritas, ya que para el proceso de síntesis de MgFe_2O_4 , es más conveniente emplear bolas de 20 mm, mientras que para NiFe_2O_4 son las de 10mm. Además, los procesos de mecano-síntesis para la ferrita NiFe_2O_4 realizados en molino centrífugo y molino vibratorio son comparables, mientras que para MgFe_2O_4 , en el molino vibratorio los tiempos son el doble que los necesarios cuando se utiliza un molino centrífugo.

Recientes trabajos [128] han utilizado molinos de alta energía (molino planetario) para la preparación de cerámicos con estructura perovskita, LaMnO_3 a partir de La_2O_3 y Mn_2O_3 , requiriéndose únicamente 3h. También, se han intentado obtener materiales magnético duros, tales como la ferrita de Bario-sustituida con $\text{Al}-(\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19})$ mediante reacciones de mecano-síntesis [134] a partir de la mezcla de los óxidos, resultando imposible la obtención de fases puras. Procesos de mecano-síntesis (a partir de los cloruros correspondientes) combinados con tratamientos térmicos a baja temperatura son empleados para la síntesis de ferritas CoFe_2O_4 a escala nanométrica [157], necesitándose únicamente 62h y 800°C . No

obstante, se forman además, fases secundarias ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como consecuencia de la contaminación proveniente de los útiles de molienda empleados.

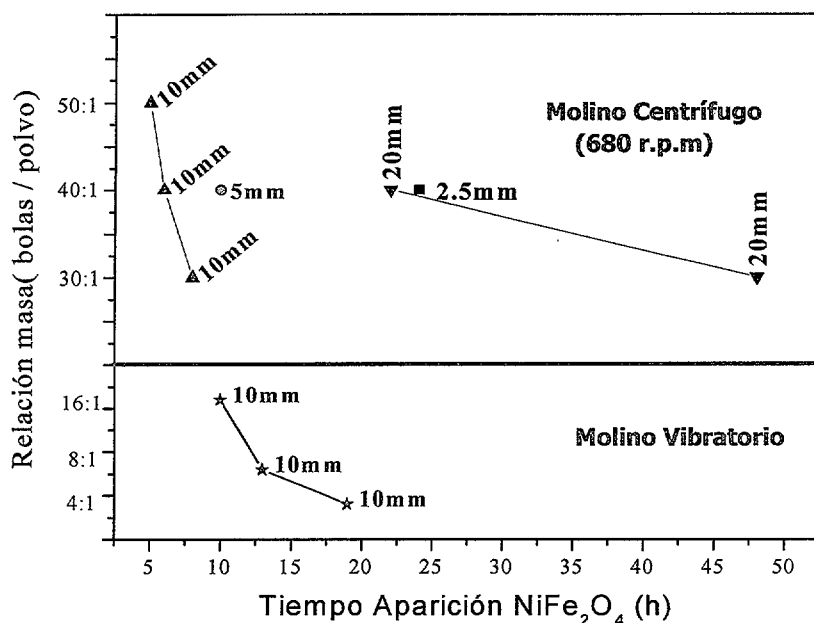


Figura IV.1-9.- Influencia de la RM_{b-p} y molinos en el proceso de mecano-síntesis para la obtención de NiFe_2O_4 . (Las condiciones experimentales del proceso de molienda están indicadas en la Tabla III.1-III, pag. 55).

IV.1.4 Conclusiones Parciales

Los resultados más reseñables del proceso de mecano-síntesis para la síntesis de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 son:

- * El tiempo necesario para la preparación de la ferrita NiFe_2O_4 es 1/25 menor que el necesario para la ferrita MgFe_2O_4 en las mismas condiciones de molienda.
- * El empleo de molinos vibratorios activa la síntesis de NiFe_2O_4 , mientras que es desaconsejable su uso para la obtención de MgFe_2O_4 .
- * El diámetro de bolas tiene un papel decisivo en el proceso, ya que la formación de MgFe_2O_4 vía mecano-síntesis es más rápida para $\phi=20$ mm, mientras que la de níquel está favorecida cuando se emplean bolas de 10 mm de diámetro.
- * La síntesis de MgFe_2O_4 en medio húmedo es mucho más lenta que en medio seco.
- * Durante la síntesis de la ferrita NiFe_2O_4 utilizando únicamente molino centrífugo, con vasija y bolas de acero inoxidable, $\phi=10$ mm, se produce la amorfización del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- * Para la síntesis de las ferritas en estudio, no existen unas condiciones experimentales comunes que disminuyan el tiempo necesario.

- ✱ La reacción está favorecida con RM_{b-p} elevadas, independientemente de la ferrita, del molino utilizado y el material de la vasija y bolas de molienda.
- ✱ No es posible preparar $MgFe_2O_4$ cristalina mediante reacciones mecanoquímicas empleando molino vibratorio con útiles de ágata.
- ✱ No es posible obtener bajo las condiciones experimentales de molienda analizadas materiales magnéticos blandos puros.

IV.2 Molienda Mecánica

IV.2.1 Muestras Policristalinas Iniciales

Se ha estudiado la influencia del proceso de molienda en polvo policristalino de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 preparadas por el método cerámico. Para ello, se han empleado diferentes tipos de molinos, bajo diferentes condiciones de molienda, tal y como se indicó en el Apartado III.1.2.1, pag. 57.

La ferrita de magnesio policristalina presenta color rojizo-oscuro, no mostrando inicialmente prácticamente ninguna atracción por la espátula al ser manipulada. La ferrita de níquel policristalina presenta un color negro, manifestando a temperatura ambiente cierta atracción sobre la espátula cuando es manipulada.

Para ambas ferritas policristalinas se ha realizado un ajuste del perfil de difracción de rayos-X mediante el método de Rietveld [120], usando el programa Fullprof [125]. En la parte inferior de las figuras aparece la diferencia entre los diagramas experimentales y calculados, así como las reflexiones permitidas correspondientes a la fase (líneas verticales) de acuerdo a la simetría. En la Figura IV.2-1 se muestra el ajuste del perfil del diagrama de DRX del polvo inicial de MgFe_2O_4 . Se puede observar como todos los máximos de difracción son estrechos, lo que indica una elevada cristalinidad de la muestra, además, podemos identificar la fase pura correspondiente a la ferrita MgFe_2O_4 . Los parámetros reticulares obtenidos son $a=b=c=8.3857(2)$ Å (G.E. = $Fd3m$) siendo del mismo orden que los bibliográficos [148], [153], [155], [161].

En la Figura IV.2-2 se muestra el diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al NiFe_2O_4 inicial. Los parámetros reticulares han sido evaluados mediante el ajuste del perfil considerando un G.E.: $Fd3m$, resultando un parámetro reticular de $a=b=c=8.3379(2)$ Å. Dicho valor está de acuerdo con los bibliográficos [153], [155], [162].

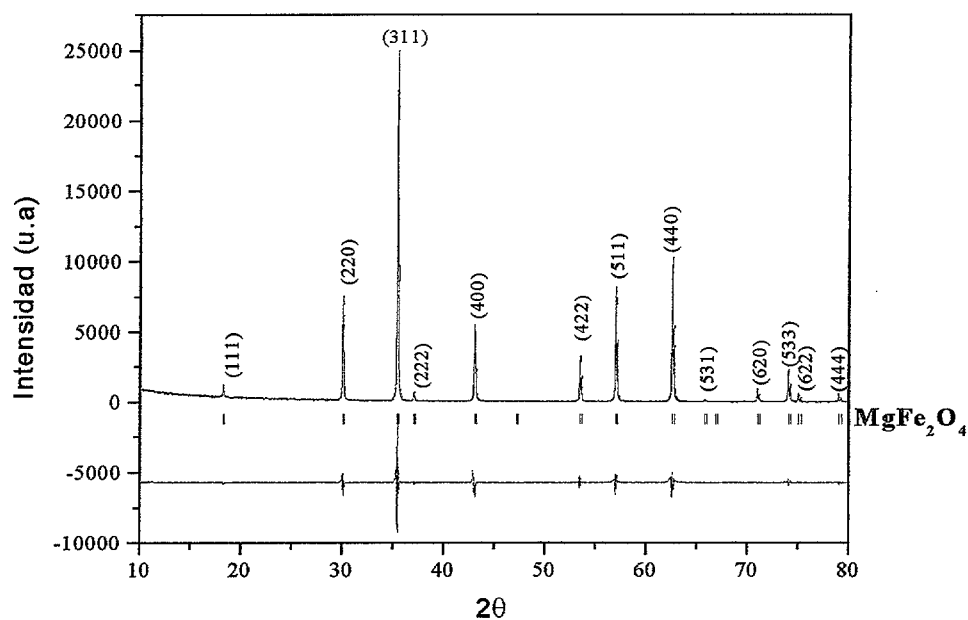


Figura IV.2-1.- Ajuste del perfil del diagrama de DRX correspondiente a la muestra MgFe_2O_4 inicial.

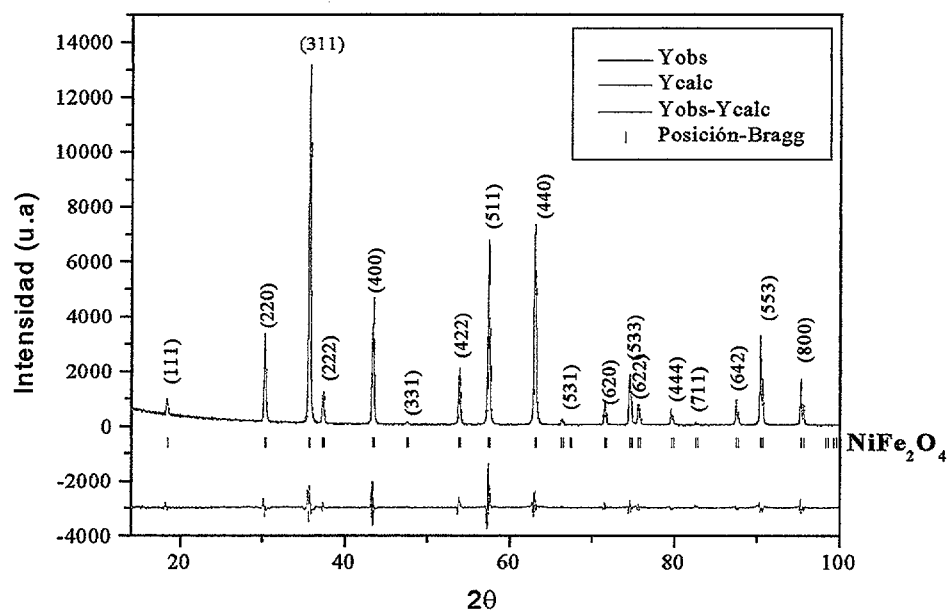


Figura IV.2-2.- Diagrama y ajuste del perfil del diagrama de DRX correspondiente a la muestra NiFe_2O_4 preparada por el método cerámico. Se observa que todos los máximos de difracción de RX son asignados a una única fase, NiFe_2O_4 .

IV.2.2 Influencia de la Molienda

IV.2.2.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.2-3 se muestra la evolución de los diagramas de difracción de rayos-X con el tiempo de molienda para la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$) (Tabla III.1-IV, pag. 58). Se puede observar una disminución de la intensidad absoluta y un aumento de la anchura en todos los máximos de difracción con el tiempo. Esto es consecuencia de la disminución del TDC y del aumento de las microdeformaciones internas con el proceso de molienda. La presencia de nuevos máximos de difracción (33° , 41° y 49°), respecto a la fase inicial de $MgFe_2O_4$, para altos tiempos de molienda (21h), indican una posible descomposición de la ferrita en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Después de 23h, todavía se detectan máximos de difracción de rayos-X, lo que significa que aunque hay pérdida importante de cristalinidad (picos muy anchos), la muestra no se ha amorfizado.

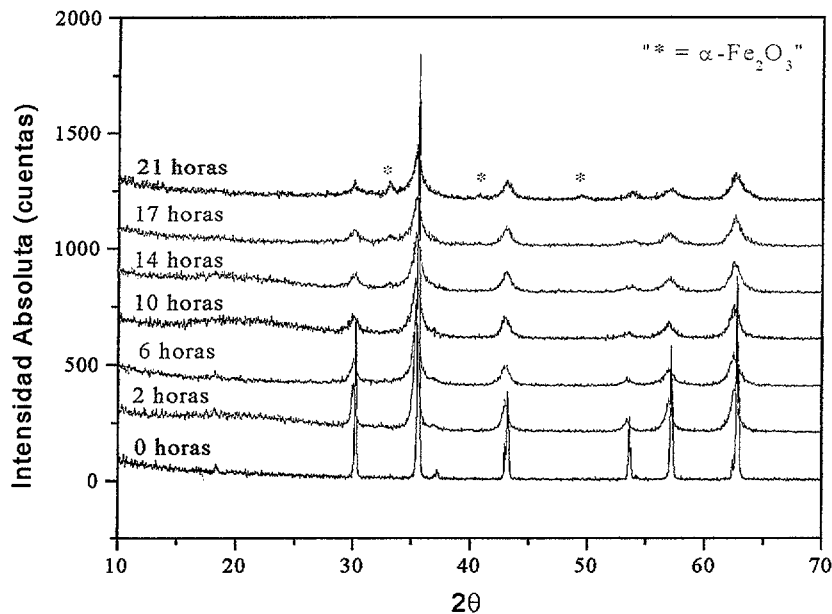


Figura IV.2-3.- Evolución de los patrones de DRX con el tiempo de molienda para las muestras de la Serie 2 correspondientes a $MgFe_2O_4$. Para la muestra molida durante 21 horas aparecen nuevos máximos de difracción adicionales a la ferrita $MgFe_2O_4$ correspondientes a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En la Tabla IV.2-I se muestra la evolución de los parámetros reticulares para la Serie 2 obtenidos después del ajuste del perfil (Figura IV.2-4 después de 17h), junto con los parámetros de confianza más significativos del método de ajuste. Según aumenta el tiempo de molienda, la calidad de los patrones de difracción, todos medidos en las mismas

condiciones experimentales, es menor y esto se refleja en mayores valores de R_E . Durante toda la Serie se ha pretendido alcanzar un $\chi^2 \rightarrow 1$, que es el parámetro que relaciona R_{wp} y R_E . Debido a que la calidad de los patrones de difracción es cada vez menor, los índices de confianza son cada vez son mayores de manera inevitable.

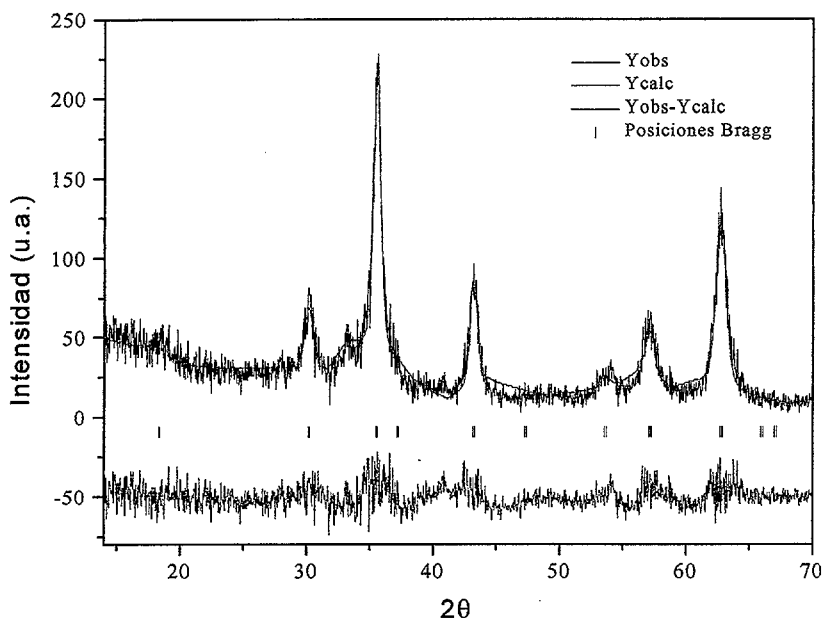


Figura IV.2-4.- Ajuste del perfil del diagrama de difracción para la muestra molida durante 17 horas para la Serie 2 para $MgFe_2O_4$. Todos los máximos de difracción pueden ser asignados a la fase $MgFe_2O_4$, lo cual nos indica que todavía no se ha descompuesto $MgFe_2O_4$. Se observa como se han ensanchado todos los máximos de difracción como consecuencia de la pérdida de cristalinidad.

En relación con los parámetros de la celdilla para la Serie 2 (Tabla IV.2-I) no se modifican hasta 17h, observándose después una ligera disminución hasta el final del proceso, 23h. Esto parece indicar que no hay modificaciones en el grado de inversión o distribución catiónica [126], o que no se producen cambios ni en las distancias de enlaces en entorno octaédrico, ni tetraédrico, ni en los ángulos [127] hasta 17h de proceso.

La Figura IV.2-5 muestra la evolución de los patrones de difracción para la Serie 3 durante el proceso de molienda. De forma análoga a la Serie 2, se observa un progresivo ensanchamiento de los máximos de difracción junto con una disminución de la intensidad con el tiempo de molienda. Para $t \geq 14$ horas se observan picos adicionales que corresponden con los más intensos del $\alpha-Fe_2O_3$ (JCPDS 33-0664). Se puede observar como, para muestras molidas durante 17h, las intensidades de los máximos de difracción correspondientes a $MgFe_2O_4$ y $\alpha-Fe_2O_3$ llegan a igualarse. Esto significa que durante el proceso de molienda

para la Serie 3, después de 14h, se produce la descomposición de la ferrita en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristalino, descomposición que se produce en mayor grado, según avanza el proceso de molienda.

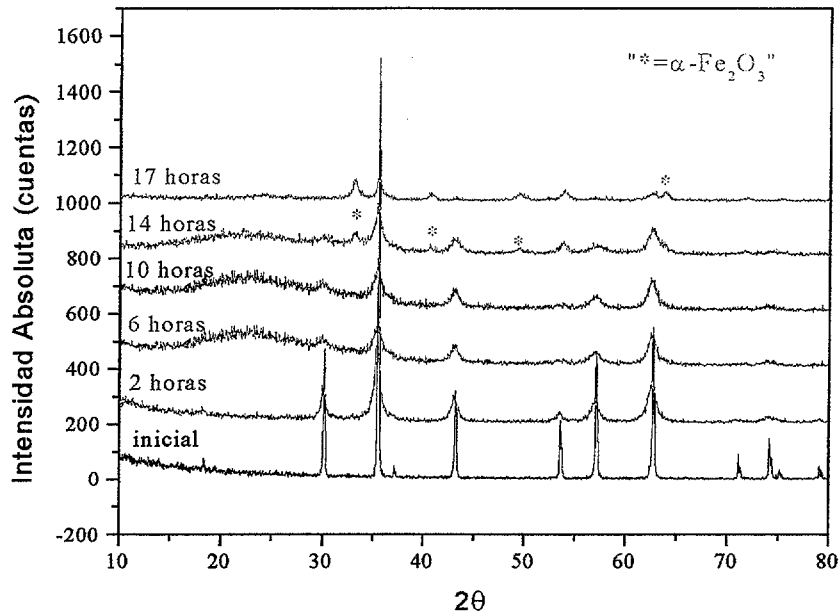


Figura IV.2-5.- Evolución de los patrones de difracción de RX para la muestra de la Serie 3 durante el proceso de molienda para diferentes tiempos. Se observa como después de 14h aparecen nuevos máximos de difracción correspondientes a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, debido a la descomposición de MgFe_2O_4 .

En relación con los parámetros reticulares de la Serie 3 (Tabla IV.2-II), se aprecia una suave disminución con el tiempo, desde 8.38 Å, para la muestra inicial, hasta 8.36 Å después de 14h. Para tiempos superiores, dado que se produce la descomposición de la ferrita MgFe_2O_4 , y dado que la calidad de los patrones de difracción de RX disminuye, el ajuste del perfil de los patrones resulta muy complicado y los índices de la bondad del ajuste son relativamente altos como para poder sacar conclusiones en cuanto a la variación del parámetro reticular. No obstante, con las limitaciones comentadas anteriormente se observa una disminución próxima al 2% a altos tiempos de molienda.

Trabajos recientes sobre materiales magnéticos blandos con estructura espinela, [142], [171] observan ligeros aumentos del parámetro reticular con el tiempo de molienda, consecuencia del cambio que se produce en la distribución catiónica.

Tabla IV.2-I.- Variación de los parámetros reticulares durante en proceso de molienda de la ferrita de magnesio con una $RM_{b-p}=13:1$ (Serie 2).

Tiempo Molienda (h)	Parámetros Reticulares (Å)	R_p	R_{wp}	R_E	χ^2	R_B	R_f
0	8.381(5)	16.9	25.2	19.2	1.7	2.14	1.36
1	8.384(1)	37.1	38.4	28.09	2.13	1.75	1.17
2	8.386(2)	48.1	41.5	32.38	1.93	1.91	1.30
6	8.395(3)	77.8	50.0	36.65	2.23	1.88	1.19
12	8.387(4)	67.2	46.7	39.55	1.49	1.96	1.24
17	8.377(4)	84.1	56.4	42.29	1.78	2.55	2.10
21	8.365(4)	70.1	51.7	40.48	1.63	1.95	2.00
Descomposición de $MgFe_2O_4$							
23	8.365(7)	128.0	67.6	43.84	2.38	1.70	1.19

Tabla IV.2-II.- Variación de los parámetros reticulares durante en proceso de molienda para $MgFe_2O_4$ con una $RM_{b-p}=28:1$ (Serie 3).

Tiempo Molienda (h)	Parámetros reticulares (Å)	R_p	R_{wp}	R_E	χ^2	R_B	R_f
0	8.381(5)	16.9	25.2	19.2	1.7	2.14	1.36
2	8.390(3)	18.3	25.6	18.5	1.93	1.37	1.11
7	8.381(3)	12.6	18.1	15.3	1.4	1.67	1.13
10	8.369(4)	19.1	25.8	22.39	1.33	1.63	1.04
14	8.356(5)	13.6	18.2	15.46	1.39	1.61	1.07
Descomposición de $MgFe_2O_4$							
17	8.28(1)	30.2	41.8	25.29	2.73	1.90	1.40

En la Tabla IV.2-III se muestran los tiempos a los que aparecen nuevos máximos de difracción correspondientes a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ debido a la descomposición de la ferrita de magnesio. Se puede observar como, según las condiciones de molienda son más severas, mayores RM_{b-p} , el tiempo de aparición del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se reduce. En el caso particular de la Serie 1, después de 25h todavía no aparece la reflexión más intensa del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta=33^\circ$).

Tabla IV.2-III.- Tiempo de aparición de máximos de difracción correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para las series correspondientes a MgFe_2O_4 durante el proceso de molienda al variar las condiciones experimentales.

	SERIE 1	SERIE 2	SERIE 3
RM_{b-p}	6:1	13:1	28:1
Tiempo Aparición $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (h)	>25	21	14

Lo que es común en todas las series, correspondientes a MgFe_2O_4 , es que no aparecen máximos de difracción correspondientes al “óxido de silicio”, proveniente de los útiles de molienda (ágata), lo que significa que, durante el tiempo de molienda de 25h, común para las tres series, no se observa contaminación que pueda ser detectada mediante la técnica de DRX. No obstante, las muestras de cada una de las series serán analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para confirmar la ausencia de silicio (Si) debida a la contaminación inherente al proceso de molienda.

IV.2.2.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.2-6 se muestra la evolución de los patrones de difracción con el tiempo para la Serie 4, observándose una disminución de la intensidad y un aumento de la anchura de los máximos de difracción durante el proceso de molienda. Para tiempos inferiores a 178h, no aparece ningún nuevo máximo de difracción, que indique la descomposición de NiFe_2O_4 , o la presencia de fases debidas a la contaminación inherente al proceso de molienda. Para $t \geq 178\text{h}$ se observa la aparición de un nuevo máximo de difracción, que corresponde con el más intenso del SiO_2 , y es producto de la contaminación debido al contenedor y bolas que se han empleado.

Para la Serie 5, con una mayor RM_{b-p} , la evolución de los diagramas de difracción con el tiempo de molienda se muestra en la Figura IV.2-7. Se observa como no aparecen nuevos máximos de difracción correspondientes a la descomposición de la ferrita de níquel ni a la presencia de “ SiO_2 ” como consecuencia de la contaminación debido probablemente a que se necesitarían tiempos superiores para ser detectada mediante esta técnica. Análogamente a la serie anterior, se produce un continuo ensanchamiento de las reflexiones, debidas a la disminución del TDC. En este caso, la disminución de la intensidad absoluta y el



ensanchamiento de los máximos de difracción es mucho más acusado en la Serie 5 que en la Serie 4, como consecuencia de una mayor RM_{b-p} (20:1 frente a 10:1).

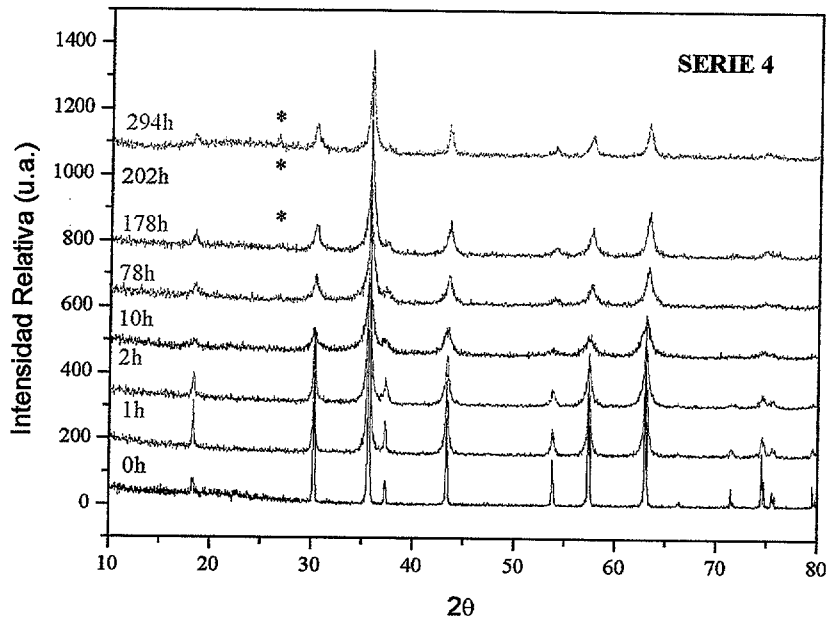


Figura IV.2-6.- Evolución de los patrones de difracción con el tiempo de molienda de la Serie 4 (RM_{b-p} =10:1). En la muestra de 178 horas aparece un nuevo máximo de difracción, atribuido a “SiO₂” procedente de los útiles de molienda empleados.

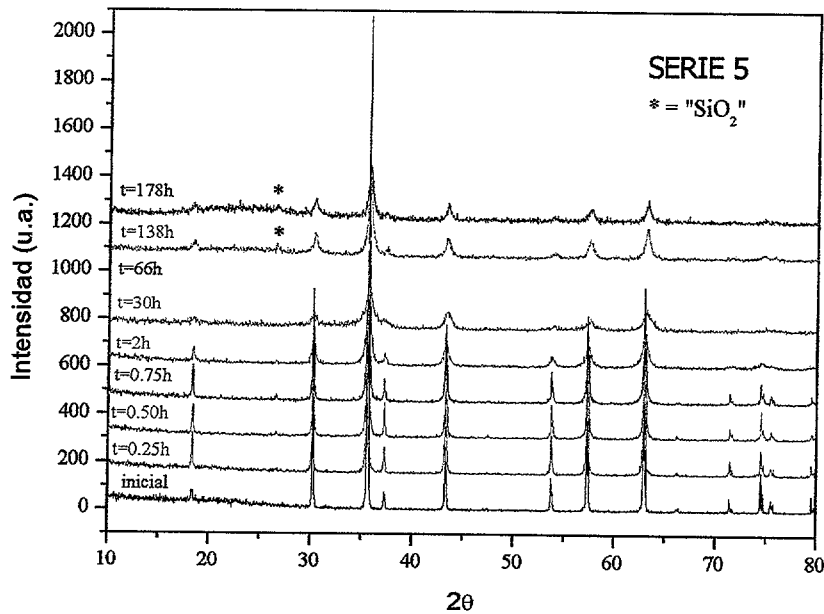


Figura IV.2-7.- Evolución de los patrones de DRX para la Serie 5 (RM_{b-p} =20:1) con el tiempo de molienda. Después de 138 h, se observa la presencia del pico más intenso debido al SiO₂, consecuencia de la contaminación producto de los útiles de molienda.

Si se compara el proceso de molienda en la ferrita de $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ se observan diferencias importantes. En la ferrita de níquel no se observan máximos de difracción correspondientes al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ni a altos tiempos (178h, Serie 5), mientras que en la ferrita de

magnesio, después de 17h, en las condiciones más severas (Serie 3), sí aparecen. Esto sugiere que la ferrita de níquel pudiera tener una mayor estabilidad que la ferrita de magnesio en los procesos de molienda. Además, durante el proceso de molienda del MgFe_2O_4 no se detecta contaminación mediante DRX, aunque seguramente es debido, al corto tiempo de molienda (máximo 25 horas) al que fueron sometidas las muestras. En las series correspondientes a la ferrita de NiFe_2O_4 , los tiempos fueron mayores ya que no se observaban los máximos de difracción debidos al óxido de hierro consecuencia de la descomposición de la ferrita, luego pensábamos que era posible llegar a la amorfización total, cosa que finalmente no fue posible, ya que aparecieron reflexiones de SiO_2 de la contaminación.

La influencia del molino vibratorio (Serie 6) se muestra en la Figura IV.2-8. Se observa claramente la aparición de un máximo de difracción correspondiente al óxido de silicio (en torno a 26°). A partir de 114h de molienda, la contaminación es patente, aunque este pico aparece después de 102h. Este hecho nos viene a indicar que el proceso de molienda es más contaminante cuando se emplea el molino vibratorio ya que se observa un aumento en la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a SiO_2 frente a los correspondientes a NiFe_2O_4 con el tiempo de molienda.

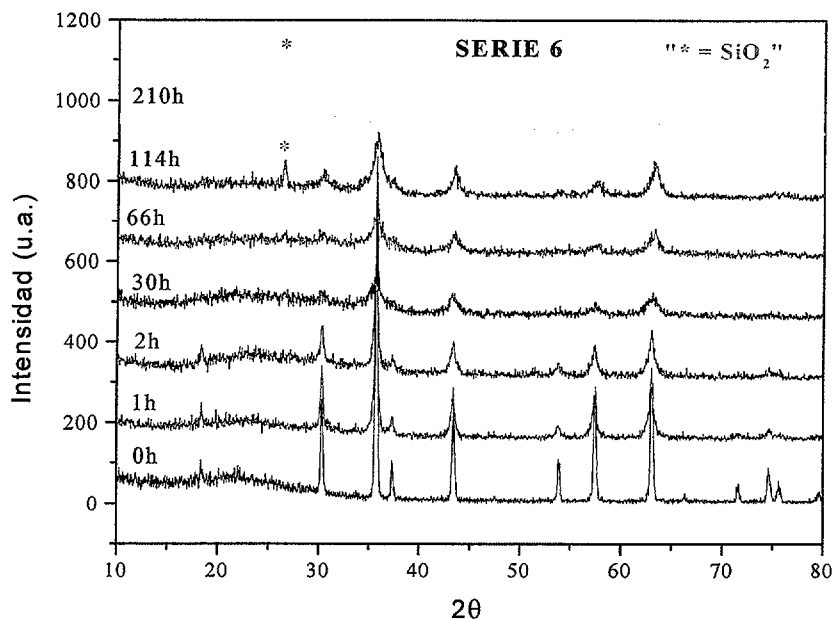


Figura IV.2-8.- Evolución de los patrones de DRX con el proceso de molienda para las muestras correspondientes a la Serie 6. Se observa la aparición de un pico, correspondiente a SiO_2 , después de 114h.

En relación a la evolución de los parámetros de red con el tiempo de molienda (Figura IV.2-11), podemos decir que disminuye desde 8.34 Å a 8.30 Å a bajos tiempos de molienda (hasta 30h), para luego ir aumentando suavemente hasta alcanzar un valor constante próximo a 8.32 Å después de 178h de molienda. Este cambio del parámetro reticular, a bajos tiempos, pudiera estar relacionado con un intercambio entre las posiciones octaédricas y tetraédricas de los iones Fe^{3+} y M^{2+} , lo cual implica cambios en las longitudes de enlaces, o una distorsión de los poliedros octaédricos y tetraédricos ([136], [137], [139], [141] y [143]) lo que provoca un cambio en las propiedades magnéticas como se verá más adelante. No obstante hay que indicar que al igual que pasaba en las muestras de magnesio, a medida que aumenta el tiempo de molienda, la calidad de los difractogramas es peor, tal y como se observa en la Tabla IV.2-IV. Este hecho se hace patente al comparar de forma gráfica los ajustes para dos tiempos diferentes, la Figura IV.2-9 y Figura IV.2-10.

A diferencia de lo que nos pasa a nosotros, C.N. Chinnasamy y col. [142] observan aumentos del parámetro reticular con el tiempo (8.3338 Å inicialmente y 8.3575 Å después de 20h) cuando muelen polvo policristalino de NiFe_2O_4 (en molino planetario). Este incremento también fue encontrado por Sato y col. [171]. Ambos atribuyen este aumento a las desviaciones de la distribución catiónica de la estructura espinela inversa de las muestras molidas de NiFe_2O_4 .

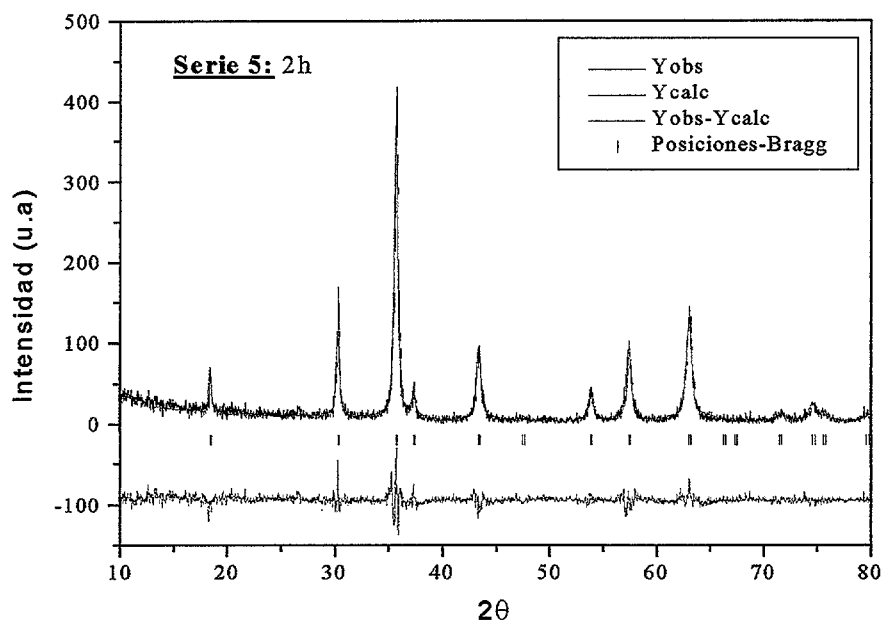


Figura IV.2-9.- Ajuste del perfil de DRX para la Serie 5 después de 2h de molienda. Los máximos de difracción, correspondientes a NiFe_2O_4 , son muy estrechos, como consecuencia del corto tiempo durante el que han sido molidos.

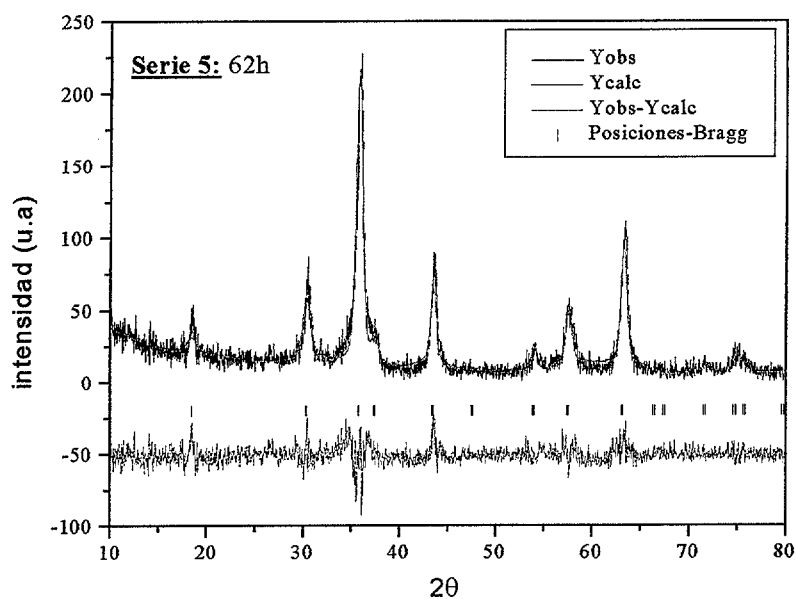


Figura IV.2-10.- Ajuste del perfil de DRX para la Serie 5 después de 62 horas de molienda.

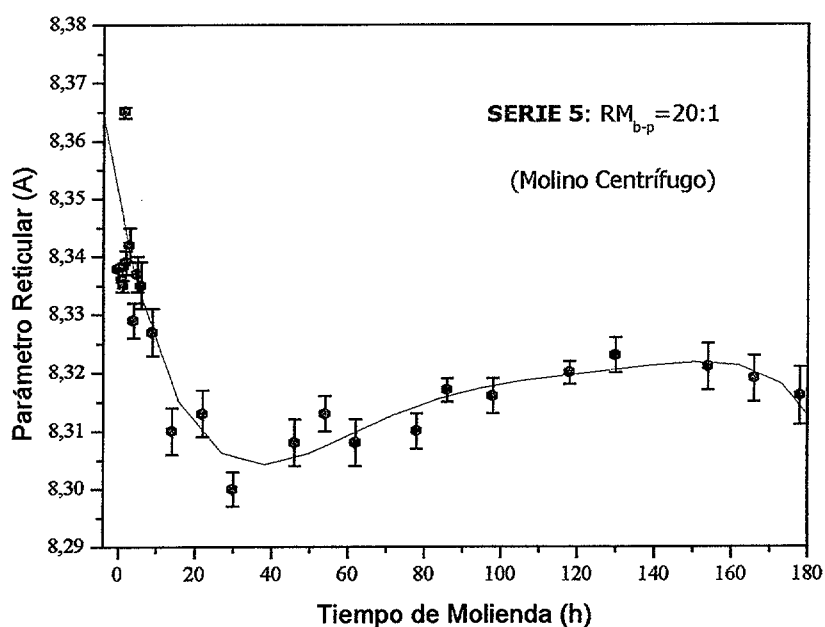


Figura IV.2-11.- Evolución del parámetro de red a_0 para la Serie 5, correspondiente a $NiFe_2O_4$, durante el proceso de molienda.

Tabla IV.2-IV.- Variación de los parámetros reticulares para la Serie 5 durante el proceso de molienda determinados a partir del ajuste del perfil del patrón de difracción mediante el programa FULLPROF.

Tiempo de Molienda (h)	Parámetro Reticular (Å)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ^2	R _B	R _f
0	8.338(2)	8.64	11.7	6.02	3.78	3.79	2.22
0.25	8.337(9)	36.0	39.6	31.08	1.62	7.28	3.81
0.5	8.336(1)	53.1	54.0	30.24	3.19	1.41	1.38
0.75	8.335(2)	52.8	54.4	30.25	3.23	1.14	1.18
1	8.336 (2)	51.4	52.7	31.93	2.72	0.77	0.61
1.25	8.335 (1)	37.0	42.6	32.88	1.68	1.95	1.31
2	8.339 (2)	41.2	44.9	37.65	1.42	2.12	1.66
3	8.342 (3)	47.0	49.7	41.49	1.43	1.89	1.77
4	8.329 (3)	53.8	49.7	44.63	1.24	2.42	1.76
5	8.337 (3)	47.2	48.4	40.59	1.42	1.54	1.44
6	8.335 (4)	46.3	48.3	41.40	1.36	1.63	1.37
9	8.327 (4)	53.9	49.6	42.30	1.37	1.68	0.86
22	8.313 (4)	63.5	54.7	46.08	1.41	1.67	1.09
30	8.300 (5)	69.2	54.1	47.37	1.31	1.65	1.05
46	8.308 (4)	54.3	52.1	46.52	1.25	1.94	1.99
54	8.313 (3)	52.7	52.7	43.98	1.42	1.96	1.80
62	8.308 (4)	55.8	51.5	40.09	1.65	1.66	0.97
78	8.310 (3)	58.4	51.1	44.59	1.31	1.95	1.99
86	8.317 (2)	62.2	55.8	42.38	1.73	1.78	1.22
98	8.316 (3)	59.0	51.5	40.15	1.65	2.17	2.33
118	8.320 (3)	55.4	48.4	39.58	1.50	1.88	1.92
130	8.323 (3)	57.5	47.8	40.87	1.37	1.77	1.94
154	8.321 (3)	88.1	56.0	48.43	1.34	1.85	1.19
166	8.319 (3)	103.0	58.5	52.00	1.27	1.73	1.09
178	8.316 (4)	170.0	64.1	53.17	1.45	2.14	1.82

IV.2.3 Conclusiones Parciales

A modo de resumen podemos afirmar lo siguiente:

- ✱ Durante el proceso de molienda del polvo policristalino de MgFe_2O_4 se produce la descomposición de ésta en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a menores tiempos cuando aumenta la $\text{RM}_{\text{b-p}}$. La molienda mecánica en MgFe_2O_4 provoca una ligera disminución de los parámetros de red.
- ✱ Durante el tiempo de molienda ($t < 25\text{h}$) en la ferrita de magnesio no se detecta SiO_2 debido a la contaminación, mientras que en NiFe_2O_4 con mayores tiempos de molienda si se detecta.
- ✱ La molienda mecánica no produce la descomposición de NiFe_2O_4 , ya que no aparecen las reflexiones características del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La molienda mecánica produce inicialmente una disminución del parámetro de red, a_0 , para después experimentar un ligero aumento hasta el final del proceso.

IV.3 Tamaño de Dominio Cristalino y

Microdeformaciones

A partir de los patrones de DRX se ha determinado el TDC y el grado de microdeformaciones a nivel de celda unidad. Se ha realizado tanto para el proceso de mecano-síntesis como en el caso de la molienda mecánica para las dos familias de ferritas blandas estudiadas.

IV.3.1 Mecanosíntesis

Se pretende evaluar si existe un TDC crítico para el óxido de hierro a partir del cual se “*inicia*” o se “*activa*” la formación de la ferrita de magnesio y de níquel. Se ha escogido, el pico más intenso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el (121), ya que no coincide con ninguna reflexión de otras fases posibles, las ferritas o las fases provenientes de la contaminación, que pudieran formarse durante el proceso de mecano-síntesis. En este caso el TDC se ha calculado mediante la Fórmula de Scherrer (F-S), tal y como se ha explicado en el Apartado III.2.2.3, pag 62.

En las Figura IV.3-1, Figura IV.3-2 y Figura IV.3-3 se presenta la evolución del TDC para el pico (121) del óxido de hierro durante el proceso de mecano-síntesis de la ferrita MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 bajo diferentes condiciones. El último punto representado corresponde con el tiempo de proceso necesario para la aparición del pico $2\theta=43^\circ$, característicos de ambas ferritas. En todos los casos se producen acusadas disminuciones del TDC a bajos tiempos de molienda, para luego mantenerse constante o disminuir pero de forma suave. Se puede observar como el TDC experimenta una disminución más acusada para mayores RM_{b-p} , independientemente del molino utilizado y el diámetro de las bolas [126], efecto que es más acusado en el caso del NiFe_2O_4 . Además, cuando la reacción se realiza en medio húmedo (Serie Mer3) la reducción del TDC es menor además de producirse un retardo en la reacción de mecano-síntesis, ya que se necesitan 136 horas para la aparición de reflexiones correspondientes al MgFe_2O_4 . De forma contraria a lo que nos ha sucedido a nosotros, espinelas con estequiometría $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$, se han preparado mediante molienda mecánica en medio húmedo [132], necesitándose 215 h para la completa desaparición del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y la identificación de una única fase.

Cuando se emplean bolas de acero inoxidable y $\phi=10$ mm, y molino centrífugo con contenedor del mismo material, el TDC del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ necesario para la formación de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 es de 10-12 nm y 17-20 nm, respectivamente. En las mismas condiciones de

molienda, pero aumentando, únicamente, el ϕ de bolas a 20mm, el TDC mínimo requerido para el “inicio” de la formación de la ferrita de níquel no experimenta cambio, mientras que para la ferrita de Mg se necesita alcanzar valores de TDC ligeramente mayores (≈ 18 nm). Esto está de acuerdo con el hecho de que el proceso de mecanosíntesis del MgFe_2O_4 estaba favorecido cuando se empleaban bolas de 20 mm frente a las de 10 mm (Figura IV.1-7, pag. 87), ya que no se necesitan TDC tan pequeños.

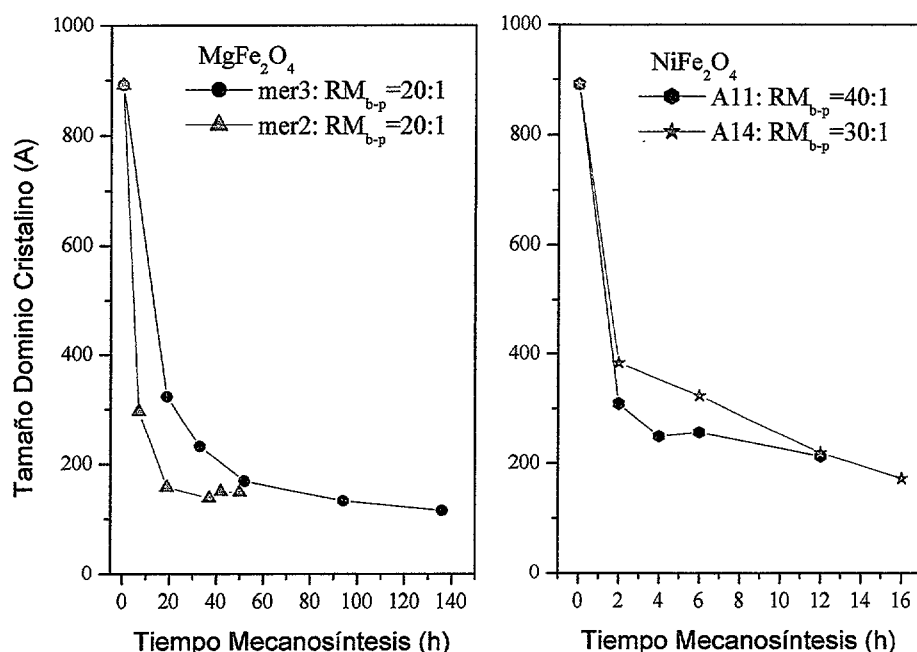


Figura IV.3-1.- Evolución del TDC durante el proceso de mecanosíntesis utilizando Molino Centrífugo, con contenedor y bolas ($\phi=20\text{mm}$) de acero inoxidable. Las condiciones de la Serie Mer3 varían respecto a todas las demás, ya que es en medio húmedo en el que se ha llevado a cabo el proceso de mecanosíntesis. Las condiciones experimentales aparecen en la Tabla III.1-II y en la Tabla III.1-III, en la pag. 55.

En resumen, el TDC del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alcanza valores de 10-15 nm para bajos tiempos de molienda, tanto para MgFe_2O_4 como para NiFe_2O_4 y como, la formación de MgFe_2O_4 ocurre a muy altos tiempos, y a bajos tiempos para la ferrita de NiFe_2O_4 , se deduce que el TDC puede controlar la reacción de mecanosíntesis para la formación de NiFe_2O_4 , mientras que para MgFe_2O_4 deben intervenir otros factores además de éste (forma de las partículas, energía superficial, difusión...etc.). Además, hay que señalar que como el proceso de mecanosíntesis es realizado en las mismas condiciones para las dos ferritas y, producen disminuciones del TDC del óxido diferentes, lo cual da una idea de la cantidad de factores, muchos de ellos incontrolables, que influyen en las reacciones vía procesos mecano-químicos. Además en el caso del Ni se produce la desaparición total del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mientras que en el caso del Mg no

desaparece nunca. Esto debe estar relacionado con el hecho de que se amorfiza más en el caso del NiFe_2O_4 .

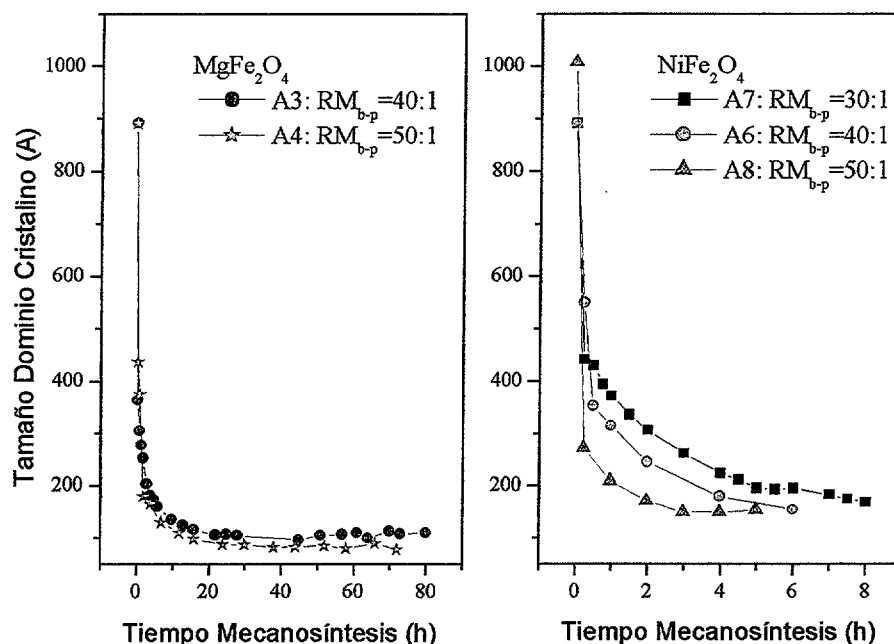


Figura IV.3-2.- Evolución del TDC durante el proceso de mecano-síntesis para la formación de MgFe_2O_4 (izquierda) y NiFe_2O_4 (derecha) realizada con un molino centrífugo, utilizando bolas de $\phi=10\text{mm}$ de acero inoxidable y variando la RM_{b-p} . (Las condiciones experimentales utilizadas se muestran en la Tabla III.1-II y en la Tabla III.1-III, en la pag. 55). El último punto, en todas las series, es el TDC alcanzado para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ antes de la aparición del pico $2\theta=43^\circ$ indicativo de la formación de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

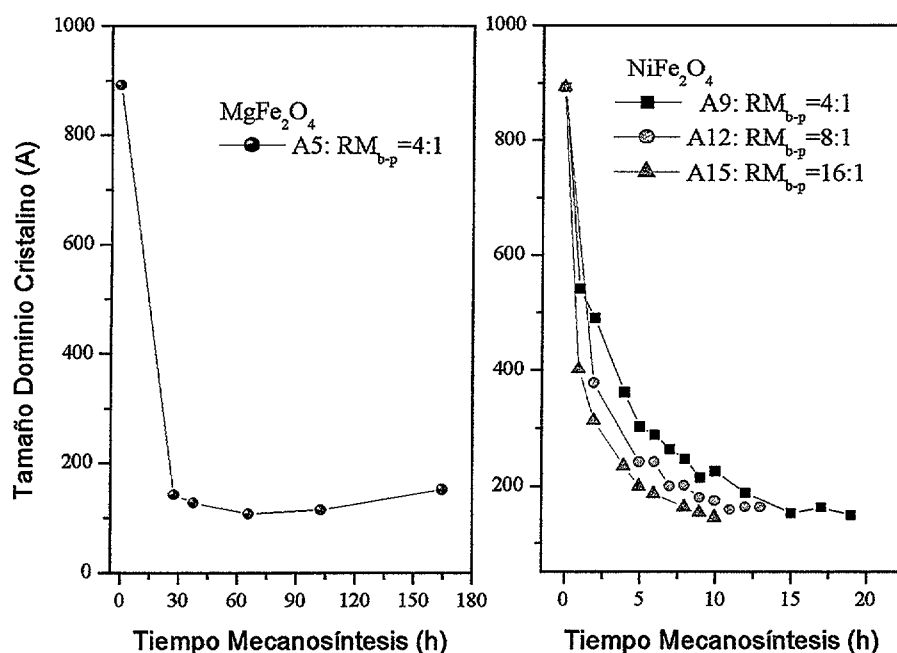


Figura IV.3-3.- Evolución del TDC durante el proceso de mecano-síntesis utilizando un molino vibratorio, con bolas y contenedor de ágata. En la Serie A5 todavía no han aparecido las reflexiones características de MgFe_2O_4 cuando se da por finalizada la Serie. Las condiciones experimentales empleadas para la reacción de mecano-síntesis están en la Tabla III.1-II y en la Tabla III.1-III, en la pag. 55.

Cuando comparamos los procesos de mecanosíntesis de ambas ferritas realizados con un molino vibratorio (Figura IV.3-3) se observa un efecto similar, ya que, aunque el TDC del α - Fe_2O_3 es 17 nm a las 30h no se detectan máximos de difracción correspondientes a MgFe_2O_4 , incluso después de 165h cuando se alcanza un TDC mínimo de 15 nm. Mientras que la formación de la ferrita de níquel se inicia al alcanzarse TDC inferiores a 20 nm. Esto, una vez más, refuerza el hecho de que deben intervenir más factores, además del TDC, para la formación de MgFe_2O_4 . En cambio, la formación de NiFe_2O_4 , se “activa” cuando el TDC únicamente alcanza el valor, aproximadamente, de 15 nm. Este hecho podría indicar que la formación de la ferrita NiFe_2O_4 es mediante procesos de nucleación [158] a partir de una matriz de óxidos muy activados, un elevado grado de amorfización y un tamaño cristalino reducido.

IV.3.1.1 Conclusiones Parciales

Del presente estudio del TDC crítico para el óxido de hierro, considerando la reflexión (121), necesario para que se “inicie” la formación de la ferrita mediante procesos de mecanosíntesis, podemos afirmar que:

- ✱ La formación de la ferrita NiFe_2O_4 se produce siempre cuando su TDC es próximo a 15 nm, independientemente del tipo de molino y material de los útiles de molienda empleados.
- ✱ Además de alcanzar TDC inferiores a 10 nm, existen otros factores que influyen en la reacción de mecanosíntesis inhibiendo la formación de MgFe_2O_4 .
- ✱ Las condiciones de molienda (molino, material del contenedor y bolas, molienda seca o húmeda) influyen de manera importante en la reducción del TDC durante el proceso de mecanosíntesis para MgFe_2O_4 .
- ✱ Se produce una disminución muy acusada del TDC al inicio del proceso de mecanosíntesis, siendo más acusado para altas RM_{b-p} .

IV.3.2 Molienda Mecánica

En este caso se ha hecho un estudio más profundo de la evolución del TDC (Å) y se ha determinado utilizando diferentes métodos:

- a) Fórmula de Scherrer (F-S) utilizando un único máximo de difracción,
- b) F-S utilizando todos los máximos de difracción,
- c) Método de Williamson-Hall (W-H), y por último
- d) Programa de ajuste: Rietquan.

IV.3.2.1 Fórmula de Scherrer

Según se ha explicado en el Apartado III.2.2.3 el TDC se ha determinado a partir de la F-S de dos formas diferentes, (a) considerando de manera independiente las dos reflexiones más intensas ((311) [130] y (220)), b) considerando todas las reflexiones de forma independiente obteniendo un TDC para cada pico, y finalmente tomando el valor medio.

a) F-S considerando un sólo máximo de difracción

a. Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.3-4 se observa la evolución del TDC con el tiempo de molienda calculado considerando únicamente la reflexión, (311), de MgFe_2O_4 para las Series 1, 2 y 3. Se observa, para las tres Series, una disminución muy acusada del TDC en las primeras horas de molienda (2-3h), siendo tanto mayor cuanto mayor es la $\text{RM}_{\text{b-p}}$. Por encima de 15 horas de molienda, el TDC para todas las series alcanza un valor constante de 100 Å.

En consecuencia se puede decir que a bajos tiempos de molienda el proceso de molienda es mucho más efectivo cuanto mayor es la $\text{RM}_{\text{b-p}}$, mientras que a altos tiempos de molienda se hace independiente. Además, se observa como independientemente de las horas de molienda se alcanza un TDC mínimo ($\approx 100\text{Å}$) el cual no disminuye aunque se aumente el tiempo hasta 25h ni las condiciones de molienda evaluadas.

Si en lugar de considerar el máximo de difracción más intenso, se considera el segundo en intensidad, (220), (Figura IV.3-5), se observa un resultado análogo, detectándose que cuanto mayor $\text{RM}_{\text{b-p}}$ mayor reducción de TDC. No obstante, se observan pequeñas diferencias en

función del máximo empleado. Por ejemplo en la Figura IV.3-6 se comparan los resultados obtenidos con las dos reflexiones. Se puede ver como para tiempos inferiores de 8h siempre se obtienen TDC inferiores al utilizar la reflexión (311), mientras que para tiempos mayores no hay diferencia entre los valores de TDC obtenidos por una u otra reflexión. La razón de esta pequeña discrepancia habría que buscarla en que la anchura de los picos de difracción no es constante, sino que aumenta con el valor de 2θ [156].

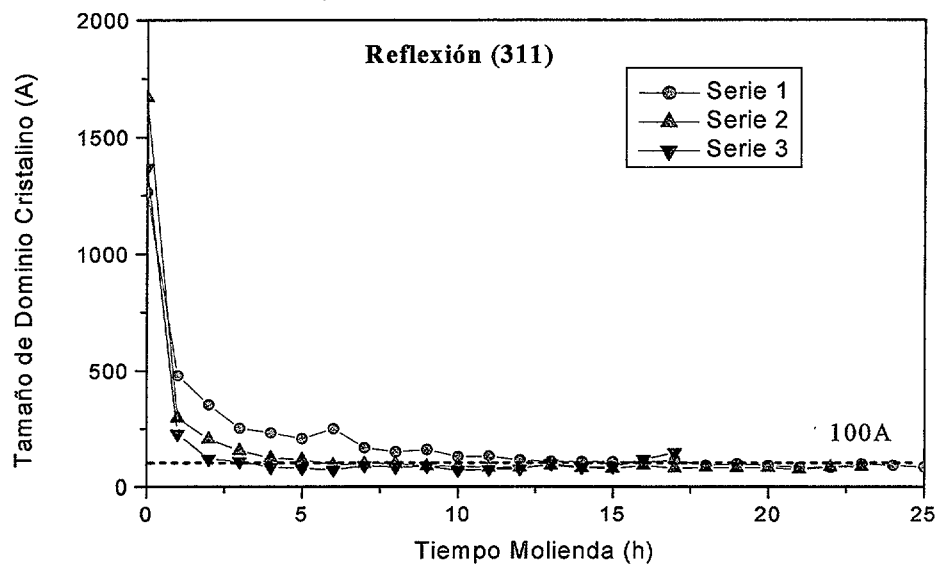


Figura IV.3-4.- Evolución del TDC (Å), calculado a partir de la F-S, para las Series 1 ($RM_{b-p}=6:1$), la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$) y la Serie 3 ($RM_{b-p}=28:1$) durante el proceso de molienda mecánica.

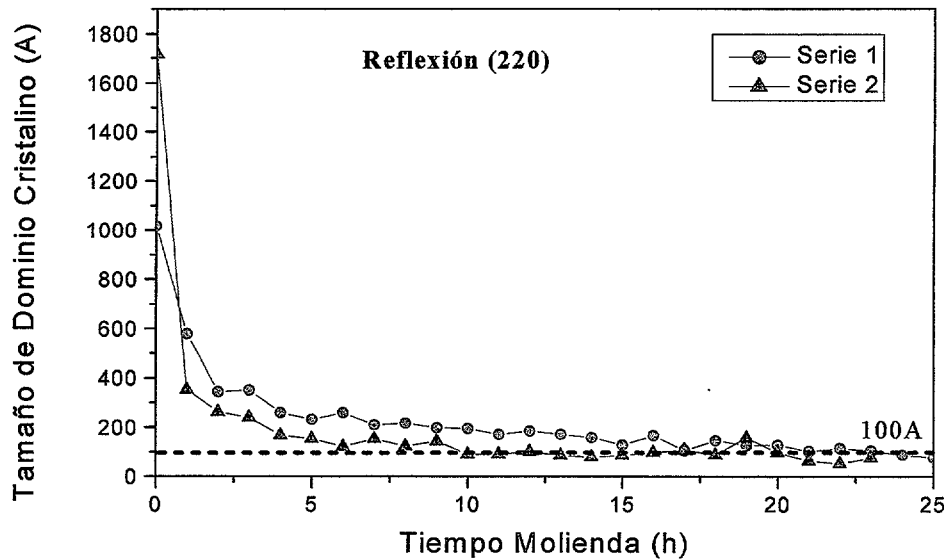


Figura IV.3-5.- Evolución del TDC, estimado mediante la F-S, para las Serie 1 ($RM_{b-p}=6:1$) y Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$) considerando el máximo de difracción (220). Se observa que mayores RM_{b-p} producen TDC menores.

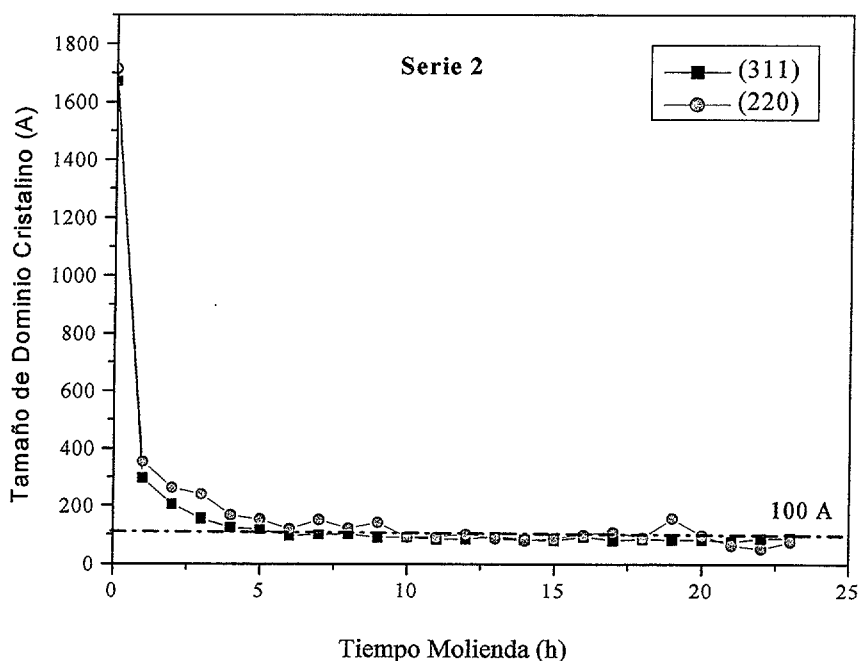


Figura IV.3-6.- Comparativa entre los TDC calculados a partir de la reflexión (311) a $2\theta=35.5^\circ$ y (220) a $2\theta=33^\circ$ de la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$) mediante la F-S.

Este hecho hace que en principio sea más conveniente la determinación del TDC considerando todos los máximos de difracción, pero también hay que tener en cuenta que al aumentar el tiempo de molienda la calidad de los difractogramas disminuye, y el número de picos a considerar es menor.

b. Ferrita de Níquel

En la Figura IV.3-7 se presenta la variación del TDC (Å) con el tiempo para la Serie 4 y Serie 5, considerando la reflexión (311) (las condiciones experimentales están detalladas en la Tabla III.1-V, pag. 58). El comportamiento es análogo al de la ferrita de magnesio: descenso brusco de TDC a bajos tiempos de molienda y posteriormente alcanza un régimen cuasi-estacionario con valores de 10 nm hasta 30 horas. Sin embargo, ahora para tiempos superiores y hasta el final del proceso, se observa un suave aumento del TDC con el tiempo, alcanzándose valores de 22 nm a 294h para la Serie 4 y 20 nm para la Serie 5 después de 180h. Es patente como existe una relación entre la disminución y posterior aumento del TDC durante el proceso de molienda y la RM_{b-p} , ya que para mayores RM_{b-p} es mayor la disminución a menores tiempos, y es más acusado el aumento a menores tiempos. Este aumento del TDC ha sido también observado en otros sistemas nanocristalinos y en

determinados materiales amorfos [123] siendo explicado en base al aumento local de la temperatura por encima de la temperatura de cristalización debida a la colisión de las bolas.

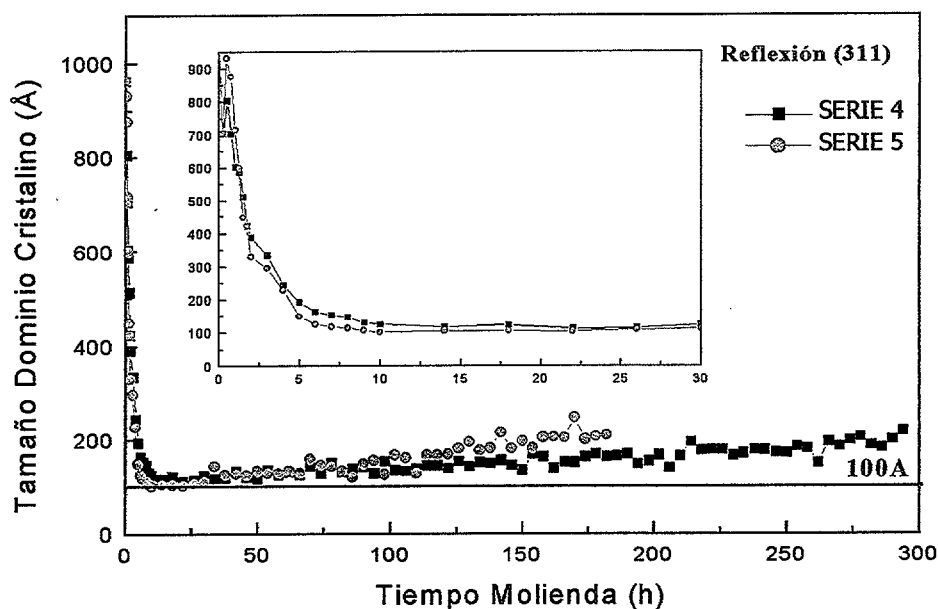


Figura IV.3-7.- Evolución del TDC (Å) para la Serie 4 ($RM_{b-p}=10:1$) y Serie 5 ($RM_{b-p}=20:1$), correspondiente a $NiFe_2O_4$, determinado a partir de la reflexión (311) durante el proceso de molienda mecánica. Se ha realizado un zoom, para ver con detalle la evolución del TDC a $t < 30$ horas.

En la Figura IV.3-8 se muestra la evolución del TDC para la Serie 6 cuando se ha empleado un molino vibratorio con contenedor y bolas de ágata. Se puede observar como a bajos tiempos de molienda se produce una disminución brusca del TDC alcanzándose valores próximos a 10 nm después de 15h. Según aumenta el tiempo de molienda, el TDC se mantiene prácticamente constante (10 nm) hasta 150-160 horas. Por encima de 160 h y hasta el final, 210 h, el TDC experimenta un ligero incremento hasta alcanzar un valor de 14 nm, un menor aumento que con el molino centrífugo.

Comparando los procesos de molienda mecánica llevados a cabo en molino centrífugo y vibratorio, podemos observar como se alcanzan valores de 10 nm a similares tiempos cuando se emplea un molino de mayor energía, como es el vibratorio, aunque la RM_{b-p} sea mucho más pequeña. Además el aumento del final del TDC a tiempos altos es mucho más acusado, “curiosamente”, cuando se realiza en un molino centrífugo que cuando se emplea el molino vibratorio. Este fenómeno en principio debe estar relacionado con la energía de los útiles de molienda, que pudieran favorecer fenómenos de “fusiones” entre partículas debido a la elevada energía superficial que deben tener las partículas de la ferrita de níquel.

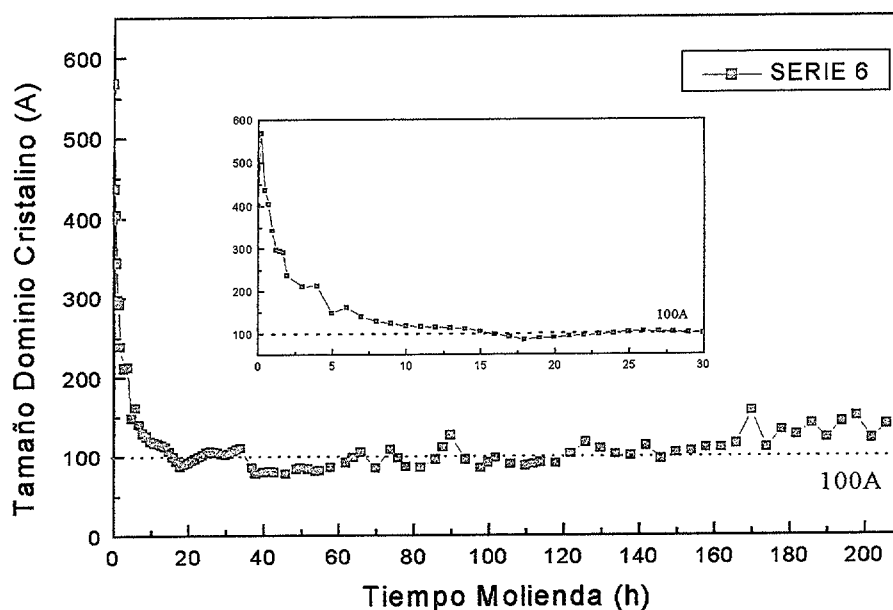


Figura IV.3-8.- Evolución del TDC (Å), calculado mediante la F-S considerando el máximo de difracción más intenso con índices de Miller (311), con el tiempo para la Serie 6 empleando un molino vibratorio.

Este mismo criterio para evaluar la disminución del TDC con el tiempo de molienda es empleado por C.N. Chinnasamy [142] empleando un molino planetario (bolas y contenedor de carburo de wolframio), alcanza TDC de 10nm después de 25h. Comparándolo con los tiempos requeridos en nuestros experimentos, observamos como en nuestras series el tiempo se reduce a la mitad, cuando en principio debería ser al contrario, ya que los molinos planetarios en principio son más energéticos que los empleados en nuestro estudio. Esto implica que las condiciones experimentales (molino, útiles de molienda, RM_{b-p} , etc.) juegan un papel decisivo en la evolución del TDC durante el proceso de molienda. Al igual que otros autores en recientes trabajos basados en la preparación de polvos de ferritas a escala nanométrica mediante molienda mecánica, calculan el TDC mediante la F-S considerando únicamente la reflexión más intensa [138]. Mientras que B. Antic [139] y colaboradores se basan en la reflexión (400), que aparece a 43° .

b) F-S considerando todos los máximos de difracción

Se ha determinado el TDC medio, a partir de la F-S, considerando todos los máximos de difracción, y posteriormente haciendo la media de todos los valores. En algunas muestras, con altos tiempos de molienda, se han excluido algunos máximos de difracción, ya que el pico se convertía en un halo resultando un valor de TDC anormal respecto al resto de los valores.

a. Ferrita de Magnesio

En las Figura IV.3-9, Figura IV.3-10 y Figura IV.3-11 se muestra el TDC medio en función del ángulo 2θ para las muestras de la Serie 1 ($RM_{b-p}=6:1$), molidas durante 1h, 6h y 16h, respectivamente. Para el cálculo del TDC medio en las tres Series se excluyeron determinados valores debido a que son relativamente muy dispares respecto al resto. Por ejemplo para la muestra molida durante 1h se excluyen las reflexiones (400) y el (620) por ser las menos intensas y las más alejadas del valor medio. Según aumenta el tiempo de molienda, el número de máximos de difracción tenidos en cuenta al calcular el TDC disminuye debido a que la intensidad de algunos máximos de difracción es tan baja que no se puede calcular la anchura del pico.

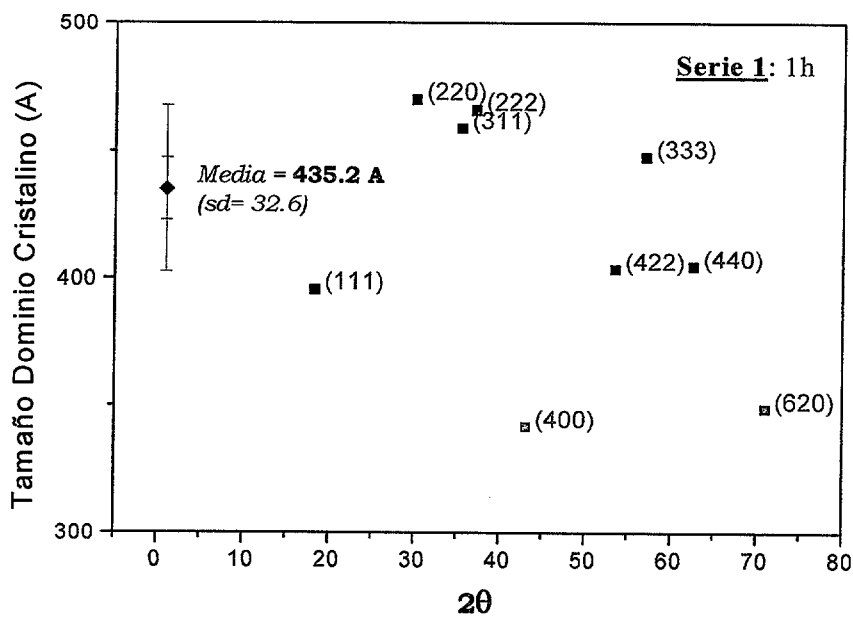


Figura IV.3-9.- TDC para diferentes máximos de difracción de RX de la Serie 1 ($RM_{b-p}=6:1$) después de 1h de molienda calculado a partir de la F-S.

La Figura IV.3-12 presenta la evolución del TDC medio con el tiempo para la Serie 1. A bajos tiempos de molienda ($t<10h$) se puede observar una disminución del TDC medio muy acusada; se alcanza un TDC inferior a 10.0 nm después de 20h, mientras que a tiempos mayores se produce una disminución suave y continua hasta el final del proceso de molienda ($t=25h$), siendo el TDC final de 80 Å. Similares evoluciones del TDC se observan para la Serie 2 y 3.

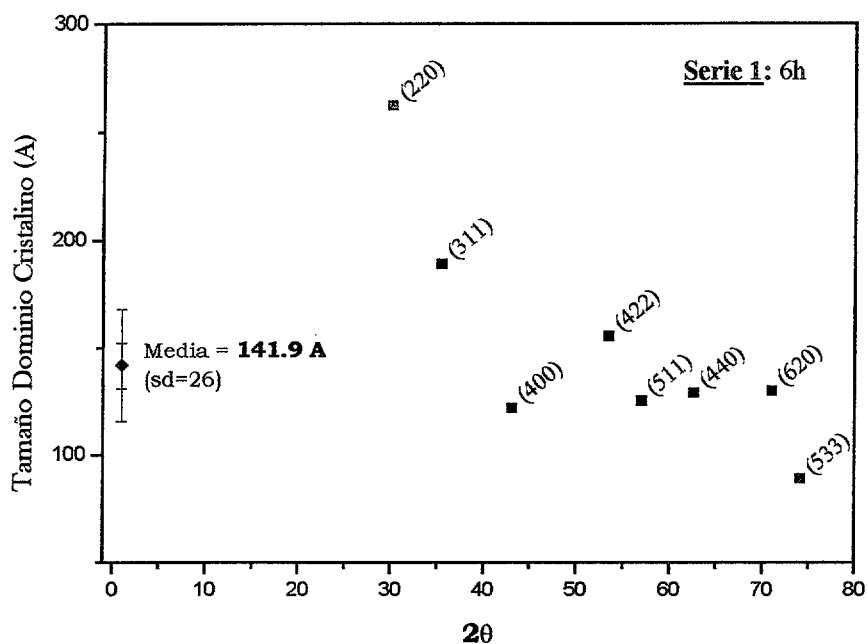


Figura IV.3-10.- TDC de diferentes picos de difracción de la muestra molida 6h correspondiente a la Serie 1 ($RM_{b-p}=6:1$), en la cual han sido excluidos los valores correspondientes a los máximos de difracción (220) y (533) marcados en azul.

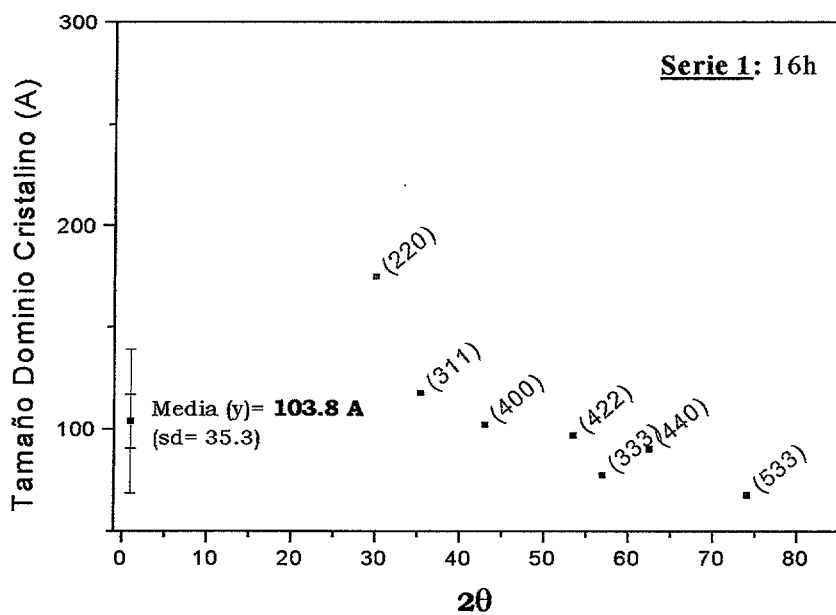


Figura IV.3-11.- TDC (Å) de la Serie 1 ($RM_{b-p}=6:1$) después de 16h considerando todos los máximos de difracción.

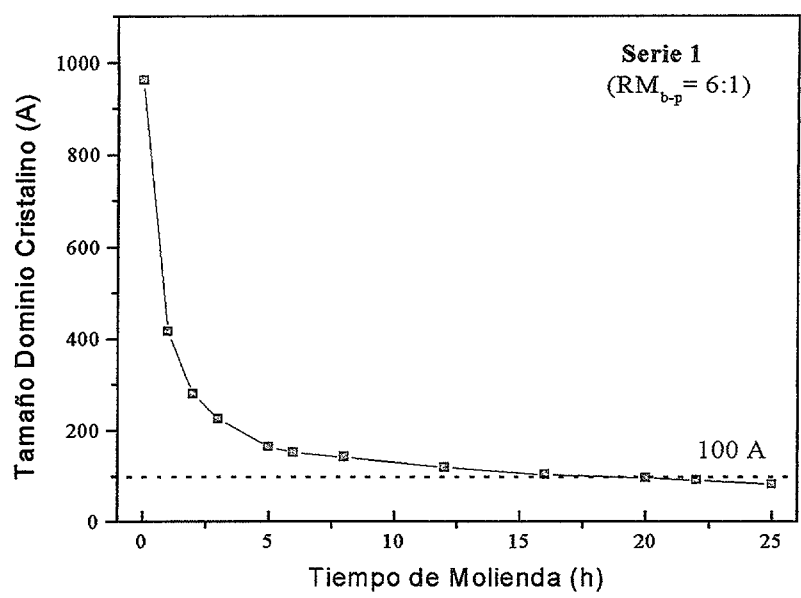


Figura IV.3-12.- Evolución del TDC para la Serie 1 (RM_{b-p}=6:1) durante todo el proceso de molienda.

La Tabla IV.3-I muestra los valores del TDC medio para las tres Series con el tiempo durante el proceso de molienda. Se observa como el TDC medio disminuye de forma acusada a bajos tiempos de molienda para las tres series, para luego mantenerse en un valor constante hasta el final del proceso. La disminución del TDC es más importante cuanto mayor es la RM_{b-p}, necesitándose 22h, 17h y 6h para alcanzar TDC medios de 10 nm. En la Serie 2 y Serie 3, al alcanzarse TDC medio de 8 nm aparecen nuevas fases identificadas como α -Fe₂O₃ debidas a la descomposición de MgFe₂O₄.

b. Ferrita de Níquel

Los máximos de difracción considerados para la determinación del TDC para las tres series son los más intensos y, en particular, aquellos que tienen un mejor ajuste del perfil del difractograma, previo a la determinación de la anchura total a media altura. A mayores tiempos, el ajuste del perfil resulta peor, y entonces el número de reflexiones excluidas aumenta.

Tabla IV.3-I.- Comparación de los TDC medios (\AA), durante el proceso de amorfización para las tres Series, calculados mediante la F-S considerando todos los máximos de difracción. El TDC obtenido de la muestra inicial es similar al reportado por otros autores [139], los cuales obtuvieron TDC final de 10.0 nm.

Tiempo de molienda (h)	TDC medio(Å)		
	<u>SERIE 1</u> (RM _{b-p} =6:1)	<u>SERIE 2</u> (RM _{b-p} =13:1)	<u>SERIE 3</u> (RM _{b-p} =28:1)
0	962.1	962.1	962.1
1	481.44	292.1	182.5
2	327.79	172.3	119.2
5	283.2	141.2	105.2
6	352.5	120.5	90.89
8	323.0	115.8	82.5
12	220.1	86.1	80.5
14	145.0	104.4	Descomposición de la ferrita de magnesio
17	130.0	95.5	
21	101.0	80.2	
22	100.0	Descomposición de la ferrita de magnesio	
25	90.3		

Para la Serie 4 y Serie 5 se muestra en la Figura IV.3-13, la evolución del TDC medio con el tiempo de molienda. Se observa una brusca disminución del TDC medio a bajos tiempos de molienda ($t < 10\text{h}$) hasta alcanzar valores próximos a 10 nm. Existe una cierta dependencia entre la RM_{b-p} y el tiempo necesario para alcanzar TDC próximos a 10.0nm, siendo menores éstos cuanto mayor es la RM_{b-p} . Para tiempos superiores a 50h para la Serie 5 se observa un ligero y suave aumento del TDC medio por encima de 10 nm. Para la Serie 4, el TDC medio es superior a 10 nm después de 100h. Al final del proceso de molienda, los TDC medios han sido para la Serie 4: 195 \AA con 294 horas de molienda y para la Serie 5 de 203 \AA después de 178 h, es decir iguales, considerando el error.

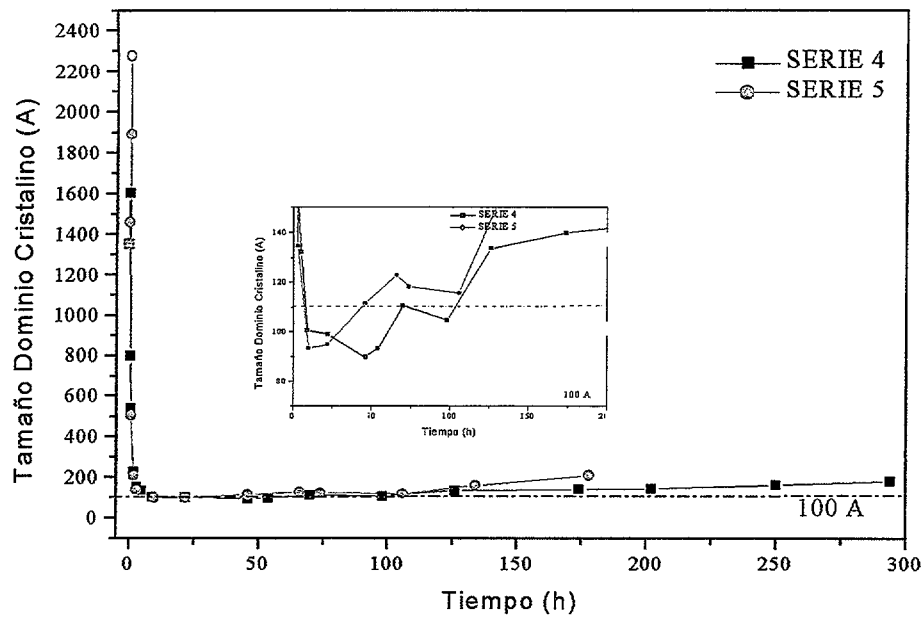


Figura IV.3-13.- Evolución del TDC (Å) para la Serie 4 ($RM_{b-p}=10:1$) y Serie 5 ($RM_{b-p}=20:1$) calculado, considerando todos los máximos de difracción a partir de la F-S.

En la Figura IV.3-14 se muestra la evolución TDC medio, a partir de la F-S, para la Serie 6 con el tiempo. Se requieren únicamente 8 h de molienda para alcanzar TDC inferiores a 100 Å. El TDC se mantiene por debajo de los 100 Å hasta 100 horas. Para tiempos superiores, el TDC sufre un ligerísimo aumento, alcanzando el valor máximo de 126 Å al final del proceso.

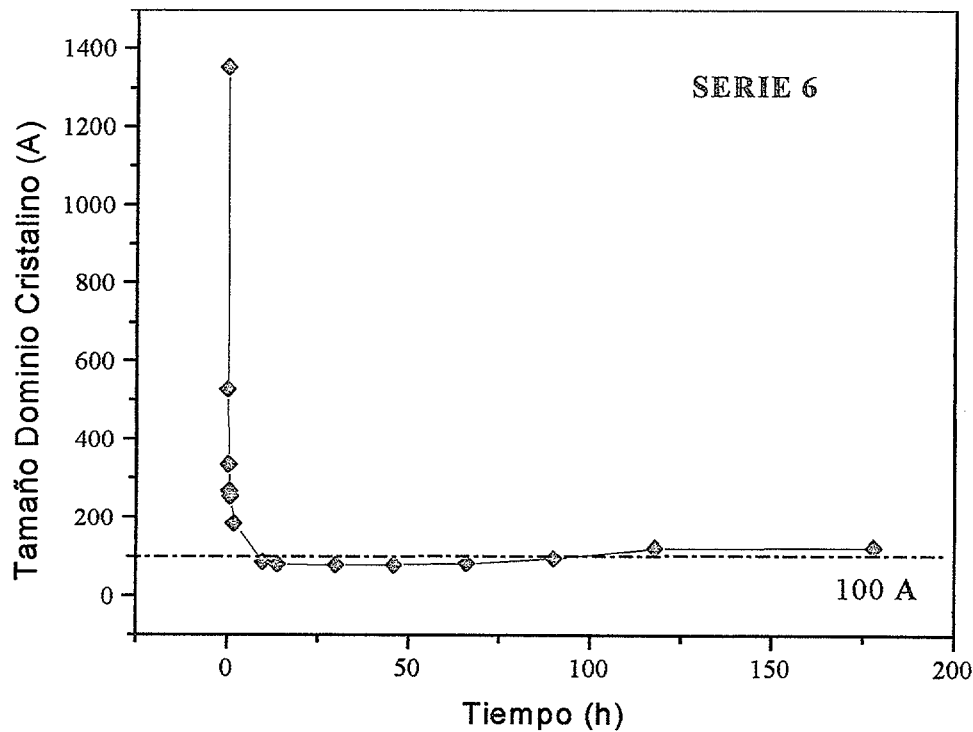


Figura IV.3-14.- Evolución del TDC (Å), calculado mediante la F-S, para la Serie 6 ($RM_{b-p}=4:1$, molino vibratorio). Para cada tiempo se ha considerado el mayor número de máximos de difracción, los más intensos y los que mejor se ajustan para finalmente obtener la media.

A modo de resumen podemos decir que para las dos ferritas se han encontrado análogos en la evolución del TDC con el tiempo de molienda mecánica, cuando se emplea la F-S pudiéndose destacar los siguientes puntos:

- Similares evoluciones del TDC con el tiempo se obtienen cuando se emplea el criterio de todos o la reflexión más intensa.
- La disminución más acusada del TDC (Å) se produce a bajos tiempos de molienda, necesitándose menos de 10 horas para alcanzar la escala nanométrica. Esta disminución es más importante para mayores RM_{b-p} .
- Para la ferrita de Mg se alcanza un valor constante para altos tiempos de molienda que permanece constante con el tiempo, mientras que para el caso de la ferrita de Ni, se produce un ligero aumento del TDC para tiempos de molienda muy prolongados.
- En la ferrita de magnesio cuando alcanza un TDC próximo a 8 nm se produce la descomposición de ésta, identificándose la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- Para la ferrita de Ni, el proceso de molienda realizado en molino vibratorio (molino de alta energía) supone disminuciones mucho más acusadas en el TDC para bajos tiempos de molienda que cuando se emplea molino centrífugo, aún con RM_{b-p} pequeñas. Sin embargo para tiempos muy prolongados, el ligero aumento del TDC es mucho más lento y suave respecto a las muestras molidas utilizando molino centrífugo.

IV.3.2.2 Método de Williamson-Hall

Tal y como se comentó en el apartado IV.3.2.2, el TDC y las microdeformaciones, ϵ en % se determinan a partir de los diagramas de Williamson-Hall ($\beta\cos\theta$ vs $\sin\theta$). Concretamente el TDC se obtiene a partir de la ordenada en el origen, y las microdeformaciones internas, en tanto por uno a partir de la pendiente. Este cálculo se ha realizado para la molienda mecánica de la ferrita de Mg y Ni bajo diferentes condiciones de molienda.

a) Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.3-15 se muestra a modo de ejemplo la curva de Williamson-Hall para la Serie 1 después de 1h de molienda. Se observa que los datos se ajustan bien a una recta. A medida que el proceso de molienda aumenta la banda de ajuste empeora y el número de máximos de difracción considerados disminuye.

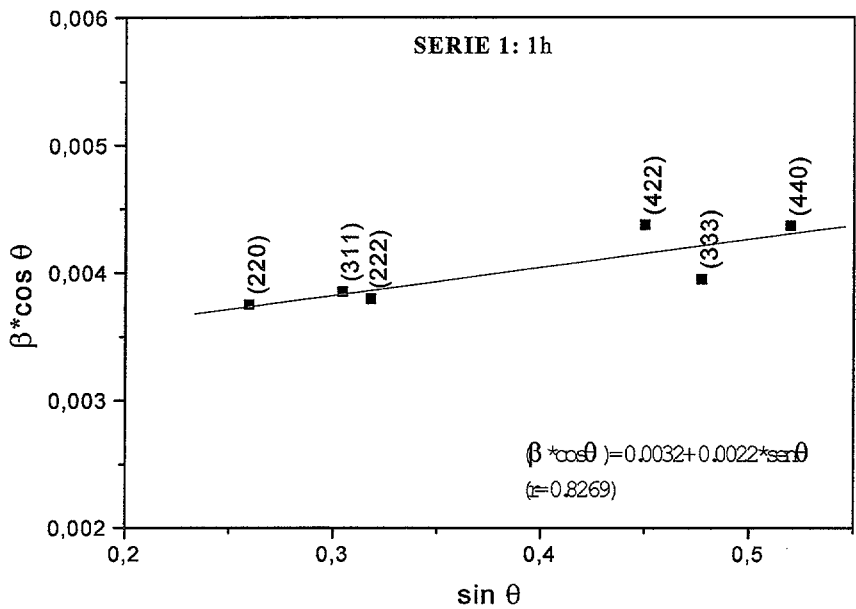


Figura IV.3-15.- Curva de Williamson-Hall y ajuste lineal, considerando todos los máximos de difracción de la muestra de 1h correspondiente a la Serie 1.

Se ha estimado la variación del TDC y las microdeformaciones con el tiempo, para cada una de las muestras de la Serie 1, Serie 2 y Serie 3, tal y como se muestra en la Figura IV.3-16, Figura IV.3-17 y Figura IV.3-18 , respectivamente.

Como se puede apreciar para la Serie 1 existe una disminución progresiva del TDC durante todo el proceso de molienda, hasta alcanzarse valores de TDC de 120 Å después de 25 h de molienda. Sin embargo, en la Serie 2, existe una disminución más acusada, alcanzándose TDC menores para el mismo tiempo. Por ejemplo, después de 12 h, el TDC es 250 Å y 180 Å para la Serie 1 y Serie 2, respectivamente, y todavía es más evidente para la Serie 3, ya que únicamente son necesarias 8h para obtener TDC inferiores a 10.0 nm. Los TDC alcanzados al final del proceso de molienda son 100 Å para 21h y 78 Å para 12h, para la Serie 2 y 3, respectivamente, antes de la descomposición de la ferrita de magnesio.

Mediante el método de W-H es patente la relación directa entre el TDC y la RM_{b-p} , observándose mayores disminuciones para mayores relaciones, hecho que también es evidente al utilizar la F-S.

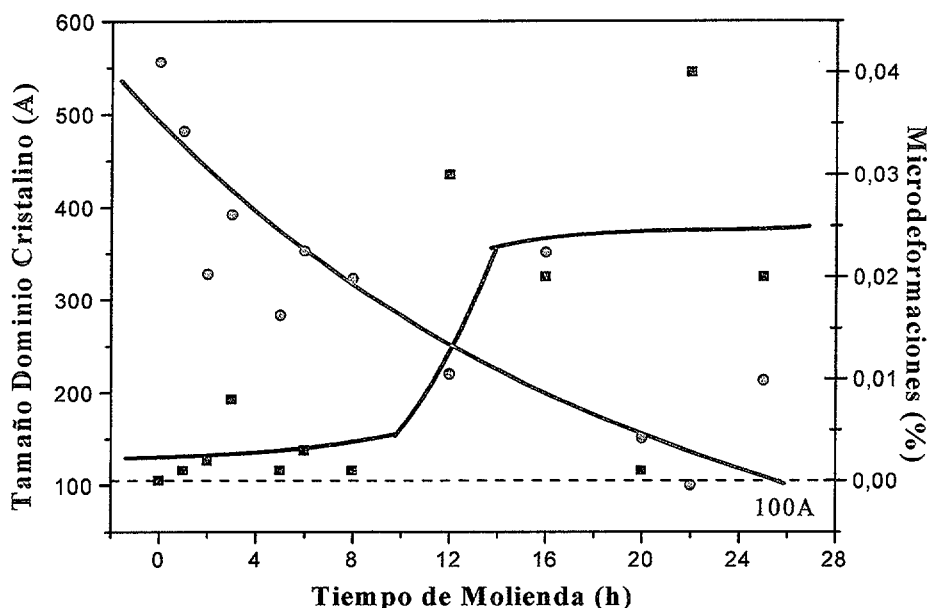


Figura IV.3-16.- Evolución del TDC (Å) y las microdeformaciones (%) para la Serie 1 ($RM_{b-p}=6:1$) calculado mediante el método de W-H. Se observa que para altos tiempos de molienda los valores obtenidos tienen mayor dispersión, como consecuencia de que la relación pico/fondo de los diagramas de difracción empeora.

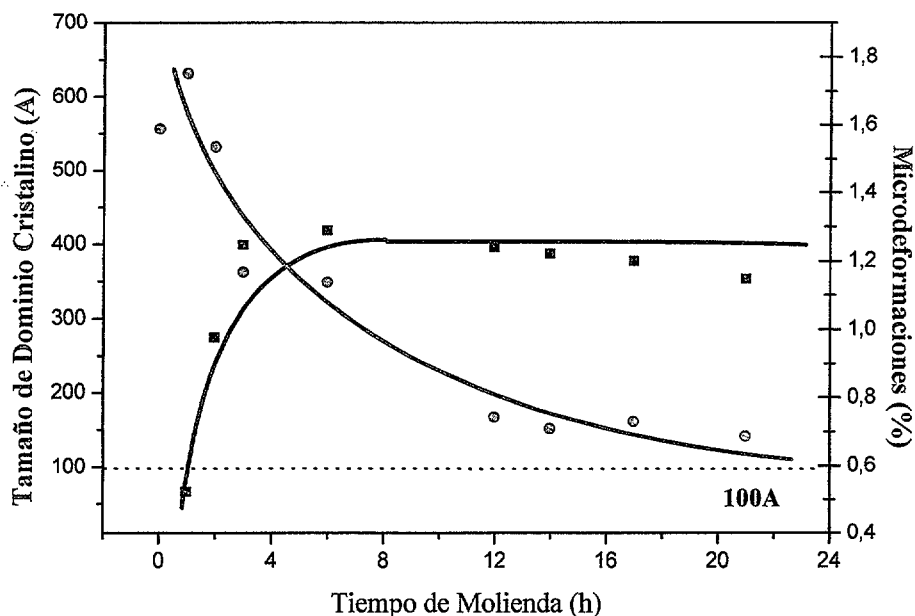


Figura IV.3-17.- Evolución del TDC (Å) y las microdeformaciones (%) calculados mediante el método de W-H, para la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$). Se refleja una disminución del TDC progresiva a bajos tiempos para posteriormente suavizarse ($t > 12h$) alcanzándose un valor próximo a 10.0 nm.

En relación con la evolución de las microdeformaciones, se observa como para la Serie 1 a bajos tiempos y hasta 12 horas de molienda, las microdeformaciones de red se mantienen constantes, 0.005%. A 16h se produce un aumento brusco (0.02%) para mantenerse hasta el final del proceso prácticamente constante. Comparando con la Serie 2 y Serie 3, a bajos tiempos de molienda ya se produce un aumento de las microdeformaciones mucho más brusco para la Serie 3, y además a tiempos más pequeños, y los valores que se alcanzan son superiores cuanto mayor es la RM_{b-p} .

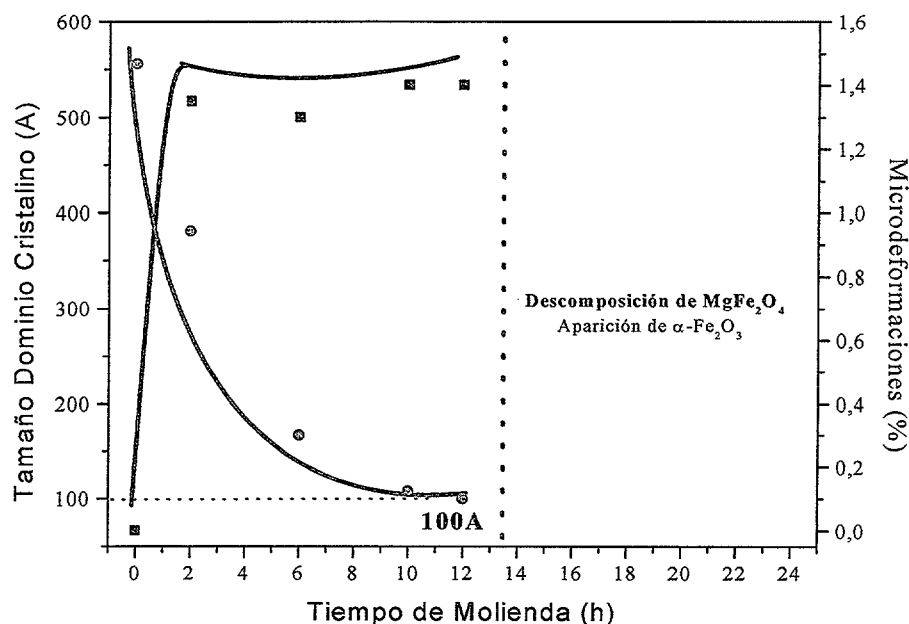


Figura IV.3-18.- Influencia del proceso de molienda mecánica en el TDC (Å) y las microdeformaciones (%), calculados mediante el método de W-H, para la Serie 3, con una $RM_{b-p}=28:1$, hasta la descomposición de $MgFe_2O_4$.

b) Ferrita de Níquel

En la Figura IV.3-19 se muestra la curva de W-H con el ajuste lineal para la muestra inicial de la Serie 4 ($RM_{b-p}=10:1$). Este cálculo es más complicado para muestras con altos tiempos de molienda, de manera semejante a lo que sucede con $MgFe_2O_4$, dado que la calidad de los difractogramas disminuye y el ajuste del perfil es peor. Siempre se ha intentado tener en cuenta los máximos de difracción más intensos. En la Figura IV.3-20 se muestra el ajuste lineal para la muestra de 70 h correspondiente a la Serie 4. Se tienen en cuenta los máximos de difracción más intensos, excluyéndose el (111) y el (511). A partir de la ecuación de la recta, se obtienen los valores de TDC resultando 4910 Å y 113 Å para la muestra inicial y después de 70 h, respectivamente. Respecto a las microdeformaciones los valores finales evolucionan desde 0.0003%, para la muestra inicial hasta 0.3% después de 70 horas.

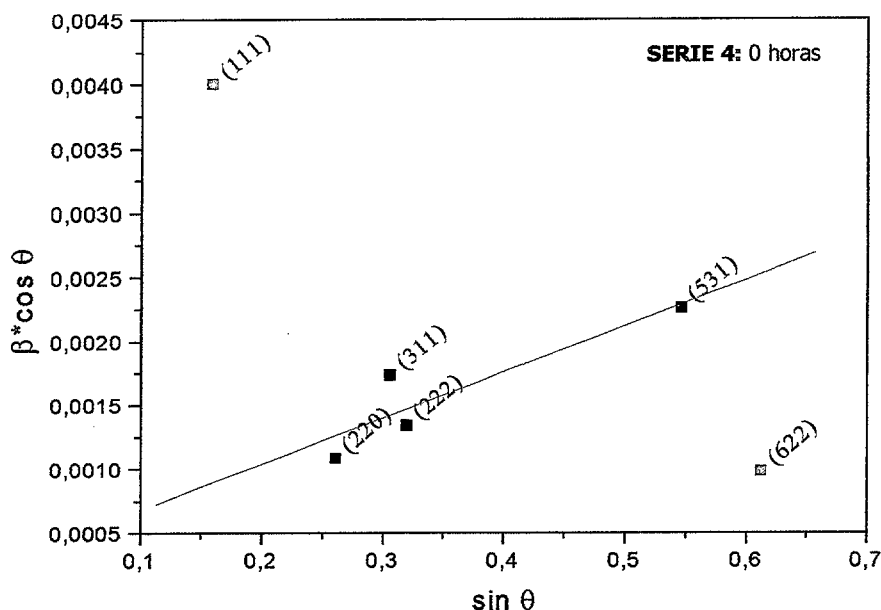


Figura IV.3-19.- Curva de W-H y ajuste lineal para la muestra de 0h correspondiente a la Serie 4. Los máximos de difracción correspondientes a las reflexiones (111) y (622), que aparecen en rojo, han sido excluidos durante el tratamiento de los datos. El TDC igual 4910 Å y $\epsilon=0.0003\%$ son los valores obtenidos.

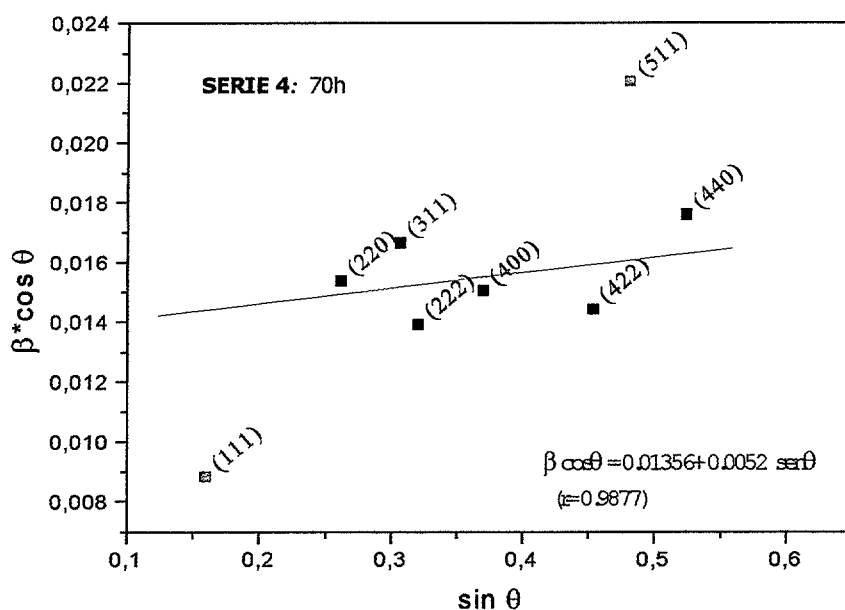


Figura IV.3-20.- Ajuste lineal para la determinación del TDC y microdeformaciones según el método de W-H para la Serie 4 ($RM_{b-p}=10:1$) después de 70h. Están señalados en rojo los máximos de difracción que han sido excluidos del ajuste lineal. Los valores obtenidos son: TDC=113 Å y $\epsilon=0.3\%$.

La variación del TDC y microdeformaciones con el tiempo para la Serie 4 durante todo el proceso de molienda se muestra en la Figura IV.3-21. Para bajos tiempos de molienda ($t < 22$ h) se observa una brusca disminución en el TDC desde 4910 Å (inicio) hasta 121 Å (22 h). Para tiempos intermedios, $22 < t < 125$ h, el TDC permanece constante en 10 nm, para experimentar un suave y progresivo aumento hasta alcanzar 22 nm después de 294h. Las



microdeformaciones de red experimentan una variación un tanto anómala: un acusado aumento al inicio de la molienda hasta 22h (de 0.0003% hasta 1.5%), para luego disminuir y mantenerse prácticamente constante hasta el final del proceso, en torno al valor de 0.5%. este comportamiento también ha sido observado en la Serie 5 (Figura IV.3-22) con una RM_{b-p} mayor, 20:1, donde un aumento brusco en las microdeformaciones se produce antes y cuando se alcanza el estado estacionario permanece también un valor ligeramente mayor.

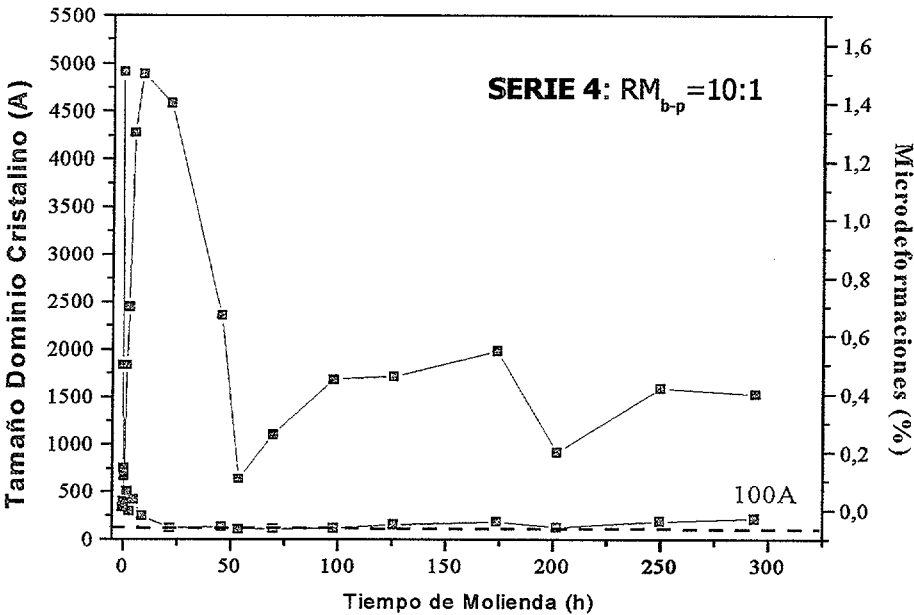


Figura IV.3-21.- Evolución del TDC y microdeformaciones, determinados mediante el método de W-H para la Serie 4 durante el proceso de molienda, realizado con molino centrífugo con bolas y contenedor de acero inoxidable.

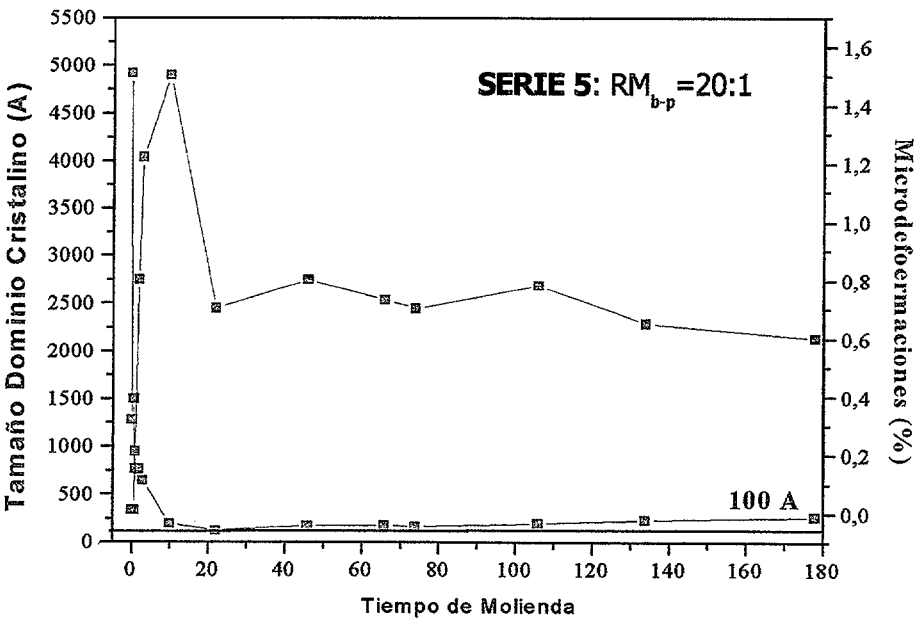


Figura IV.3-22.- Evolución del TDC y ϵ durante el proceso de molienda para la Serie 5 con el tiempo a partir del método de W-H.

En el caso del empleo de un molino vibratorio, Serie 6 (Figura IV.3-23), se observa una disminución del TDC en las primeras 14h, pasando de 4910 Å a 114 Å. A tiempos superiores y hasta 100h, no se observa ningún aumento del TDC, como ocurría en las Serie 4 y Serie 5, ambas empleando un molino centrífugo. Las microdeformaciones experimentan un gran aumento a bajos tiempos, 1.7%, para mantenerse constante hasta 100 horas. Debido a que la calidad de los difractogramas no era muy buena, ha sido imposible determinar el TDC y las microdeformaciones para tiempos superiores a 100 h. En cualquier caso la evolución de las microdeformaciones es más parecida a la reportada en otros sistemas tanto metálicos como cerámicos, aunque si bien hay que decir que debido a la naturaleza del enlace en este tipo de materiales el grado de microdeformaciones de red es ligeramente inferior al de los materiales metálicos [184].

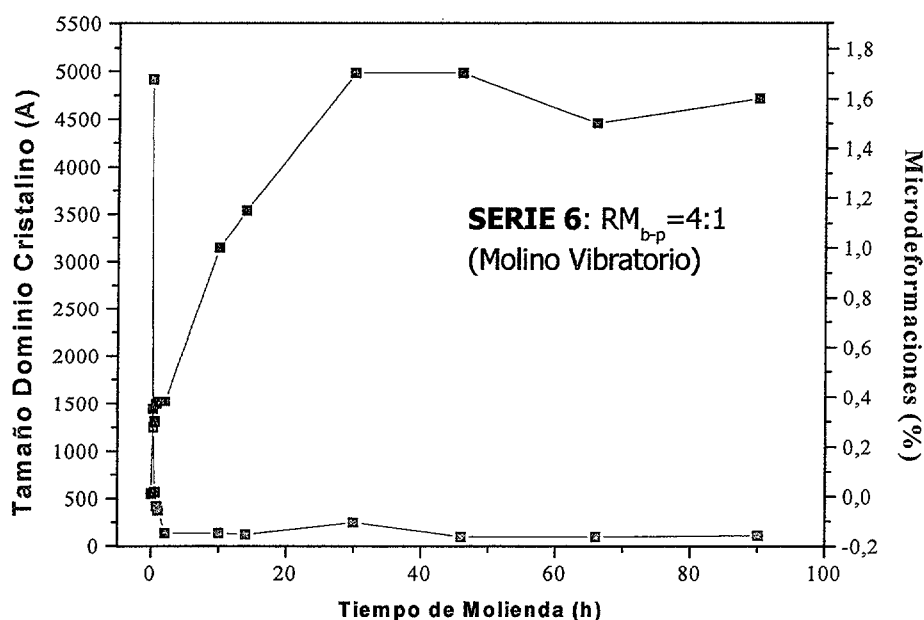


Figura IV.3-23.- Evolución del TDC y ϵ durante el proceso de molienda para la Serie 6 con el tiempo a partir del método de W-H.

Comparando los valores de las microdeformaciones en las tres series estudiadas con las obtenidas por otros autores [142], las cuales fueron calculadas a partir de la ecuación:

$$\beta = 2\eta \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \tan \theta,$$

donde, β es la anchura total a media altura del pico (311), η es un coeficiente, el cual depende de la distribución de las microdeformaciones, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ son las microdeformaciones de red, y θ es el ángulo del máximo de difracción. Observamos un aumento brusco para tiempos cortos

hasta alcanzar un valor asintótico hasta el final del proceso. Las microdeformaciones máximas alcanzadas en el otro trabajo son 0.25%, inferiores a las obtenidas por nosotros a partir del método de W-H.

A modo de resumen podemos afirmar que se observa una relación entre la RM_{b-p} y el TDC determinado mediante el método de W-H, al igual que ocurría con la F-S.

En las series correspondientes a la ferrita de magnesio, a altos tiempos de molienda no se observan aumentos en el TDC, mientras que en las correspondientes a la de níquel, se observa un ligero aumento del TDC, que no va acompañado de una disminución en las microdeformaciones.

Este método además de ser más complicado y laborioso que el de la F-S, está limitado a muestras con bajos tiempos de molienda donde el número de máximos de difracción es importante. No obstante tiene la ventaja de que permite estimar el grado de microdeformaciones considerando todo el difractograma.

IV.3.2.3 Programa Rietquan

Se ha determinado la evolución del TDC mediante el programa Rietquan, para dos de las series durante el proceso de molienda de $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$. Como se ha explicado en el Apartado III.2.2.3.3, pag. 64, es necesario introducir el grupo espacial y las posiciones atómicas de la estructura correspondiente, así como el factor de ocupación para cada una de las posiciones. Tanto en el caso de la ferrita de magnesio como en la de níquel, la distribución catiónica considerada para la determinación del TDC y las microdeformaciones ha sido, siempre, la de una estructura prácticamente inversa, $(Fe_{0.9}M_{0.1})_t (M_{0.9} Fe_{1.1})_o O_4$, siendo $M=Mg$ o Ni .

En la Figura IV.3-24 y Figura IV.3-25 se presenta la evolución del TDC con el tiempo para la Serie 2 y Serie 4 correspondiente a $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$, respectivamente. Se observa, en ambos casos, como existe una brusca disminución a bajos tiempos de molienda, siendo más pronunciada en el caso de la de Ni , como muestra el hecho de que se alcance los 10 nm para 5 h en el caso de la de Mg y 1 hora en la de Ni . Al igual que se observó cuando se utilizaban

los métodos de F-S y W-H en el caso de NiFe_2O_4 se produce un ligero aumento en el TDC a altos tiempos de molienda.

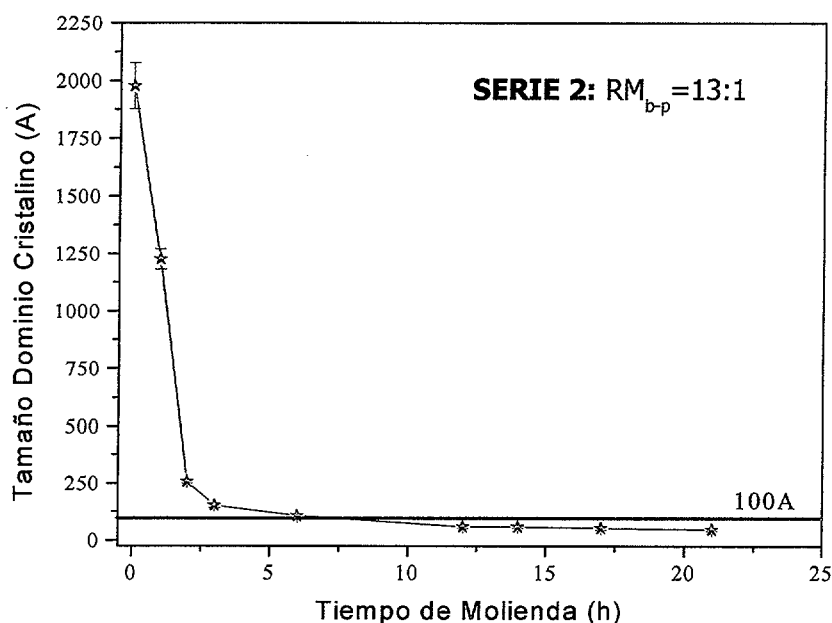


Figura IV.3-24.- Evolución del TDC calculado mediante el programa Rietquan durante el proceso de molienda para la Serie 2 correspondiente a la ferrita MgFe_2O_4 . Para cada valor del TDC se muestra la desviación estándar. Se indica con una línea horizontal, azul, el TDC correspondiente a 100 Å.

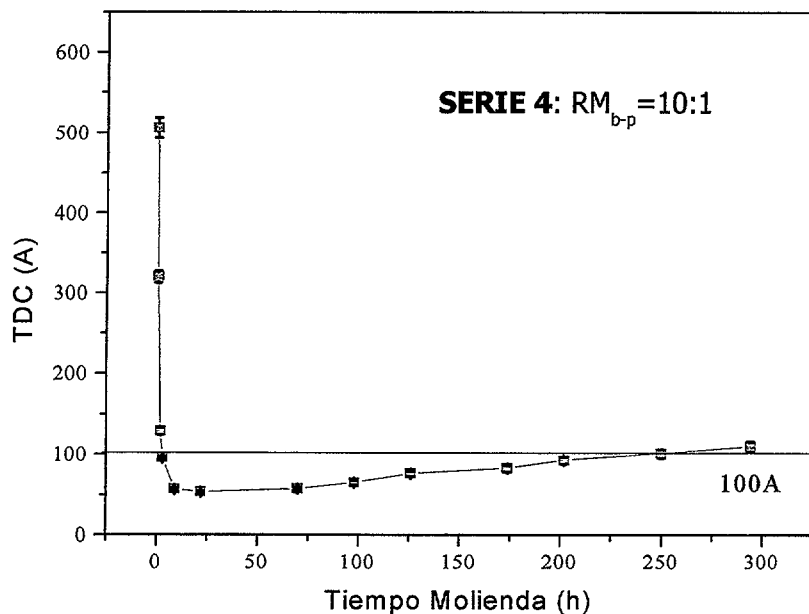


Figura IV.3-25.- Determinación del TDC, mediante el programa Rietquan, durante el proceso de molienda correspondiente a la Serie 4 correspondiente a la ferrita de Ni. Para cada valor del TDC se muestra la desviación estándar obtenida mediante el programa Rietquan. Se indica con una línea horizontal, en azul, el TDC correspondiente a 100 Å.

IV.3.2.4 Comparación entre Métodos

a) Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.3-26 y Figura IV.3-27 se muestra las diferencias en la evolución del TDC con el tiempo para la Serie 2 y 3 (cuyas condiciones de molienda aparecen reflejadas en la Tabla III.1-IV, pag. 58), al ser determinado éste de tres formas diferentes: el método de W-H, la F-S (considerando todos los máximos de difracción) y el programa de ajuste Rietquan.

En la Serie 2, se puede observar (Figura IV.3-26) como a bajos tiempos de molienda existe una disminución mucho más brusca en el TDC utilizando el programa Rietquan que con la F-S, mientras que al utilizar el método de W-H no se produce una brusca disminución. Es importante señalar que existe una notable diferencia en los valores del TDC iniciales obtenidos entre los tres métodos, siendo mucho mayor el obtenido a partir del programa Rietquan. Para tiempos intermedios, los valores obtenidos para el TDC según la F-S y el programa Rietquan son similares, siendo éstos un poco más bajos respecto a los obtenidos mediante el método de W-H. Para altos tiempos ($t > 22$ h), el TDC obtenido es igual, independientemente del método utilizado, e inferior a los 10 nm.

En la Serie 3 (Figura IV.3-27) se observa como el TDC presenta una brusca disminución cuando se utiliza la F-S, mientras que en los otros dos casos, se observa una disminución mucho más suave a bajos tiempos. Para tiempos superiores y hasta el final del proceso, el TDC continua disminuyendo suavemente, para los tres métodos, alcanzándose valores más pequeños mediante el programa Rietquan.

En definitiva, se puede observar como a bajos tiempos de molienda, las discrepancias en los valores es tanto mayor cuanto mayor sea éste, mientras que a tiempos de molienda mayores el valor obtenido por los tres métodos es prácticamente constante. Esto en parte es lógico teniendo en cuenta que cuanto menor es la anchura mayor error se comete en su determinación. También se puede observar como en general el valor obtenido por el método de W-H, a bajos tiempos, es siempre menor. Este resultado en principio es contrario a lo esperado ya que este método tiene en cuenta la contribución de las microdeformaciones ([141], [143]).

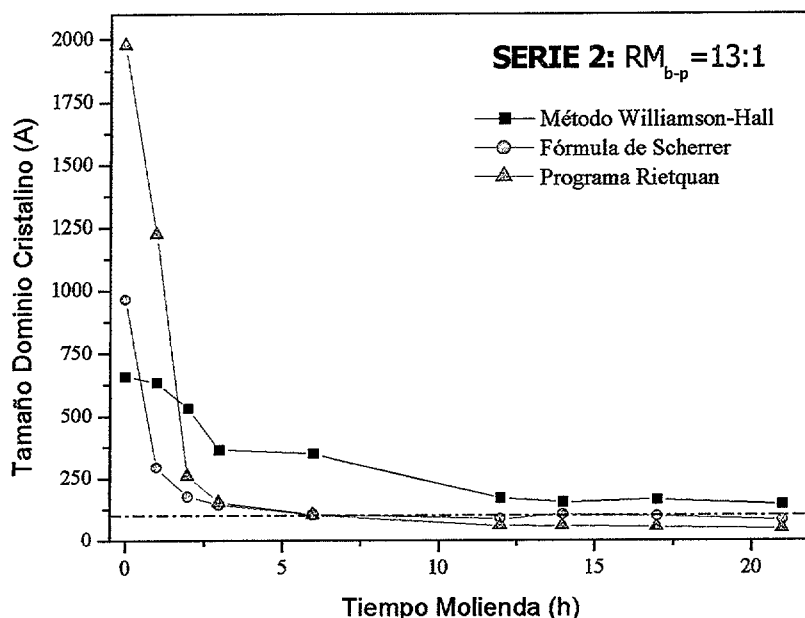


Figura IV.3-26.- Comparación de la evolución del TDC, calculado a partir de los tres métodos, con el tiempo durante el proceso de molienda para la Serie 2 correspondiente a $MgFe_2O_4$.

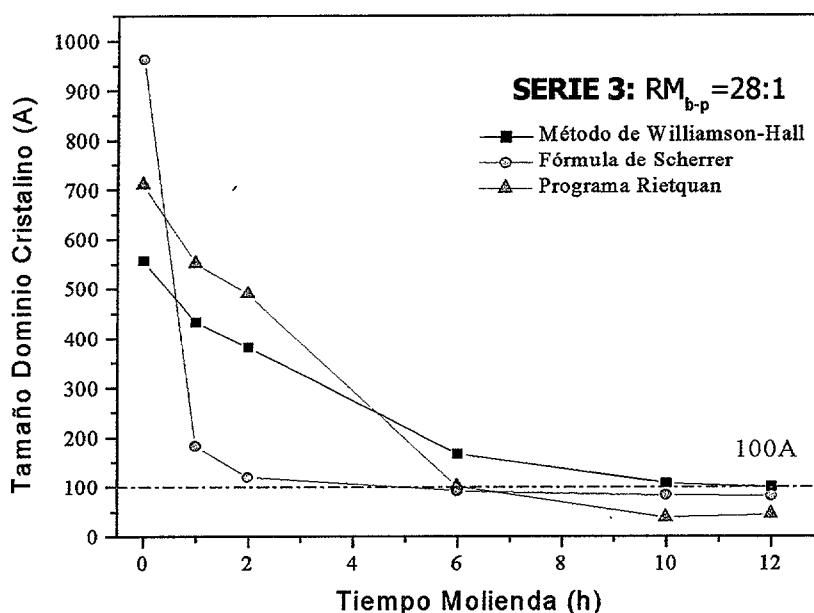


Figura IV.3-27.- Comparación de la evolución del TDC con el tiempo para la Serie 3, a partir de tres métodos diferentes (F-S, método de W-H y programa Rietquan) para $MgFe_2O_4$ utilizando un molino centrífugo.

En relación con las microdeformaciones (Figura IV.3-28 y Figura IV.3-29) las diferencias son mucho menores incluso para bajos tiempos de molienda. Además para los tres métodos se observa como altas RM_{b-p} inducen disminuciones más acusadas del TDC.

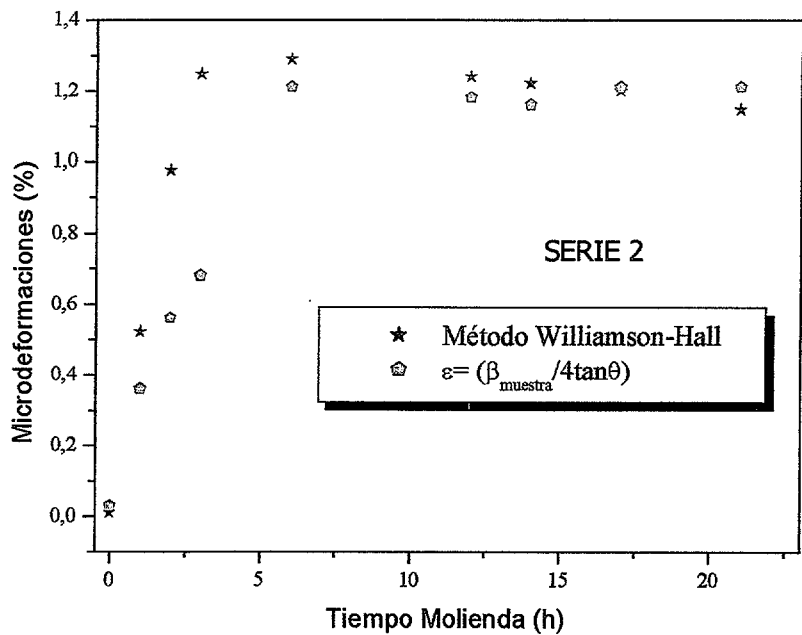


Figura IV.3-28.- Comparación de las microdeformaciones internas en %, calculadas mediante el método de W-H y la ecuación, $\epsilon=(\beta_{\text{muestra}}/4 \tan \theta)$ para la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$).

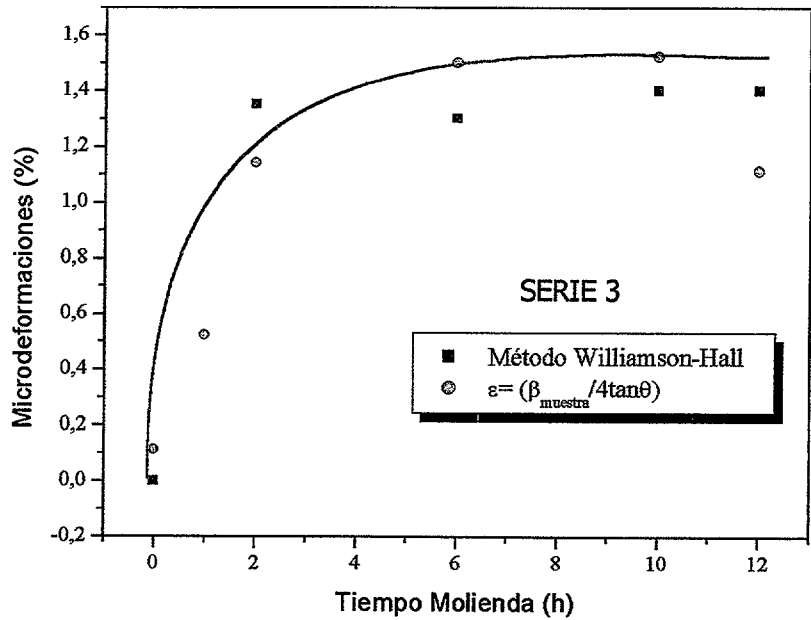


Figura IV.3-29.- Comparación de las microdeformaciones internas, en % determinadas mediante el método de W-H y la ecuación, $\epsilon=(\beta_{\text{muestra}}/4 \tan \theta)$ para la Serie 3 ($RM_{b-p}=28:1$).

b) Ferrita de Níquel

En las Figura IV.3-30, Figura IV.3-31 y Figura IV.3-32 se muestra la evolución del TDC determinado mediante los tres métodos durante el proceso de molienda. En las tres series (Serie 4, Serie 5 y Serie 6) se observa siempre como el TDC inicial determinado por el método de W-H es superior al determinado mediante los otros dos métodos; además para los tres se produce una disminución muy brusca al inicio del proceso. Para tiempos intermedios y altos, el TDC, calculado mediante el programa Rietquan, es ligeramente inferior al calculado a partir de la F-S y el método de W-H.

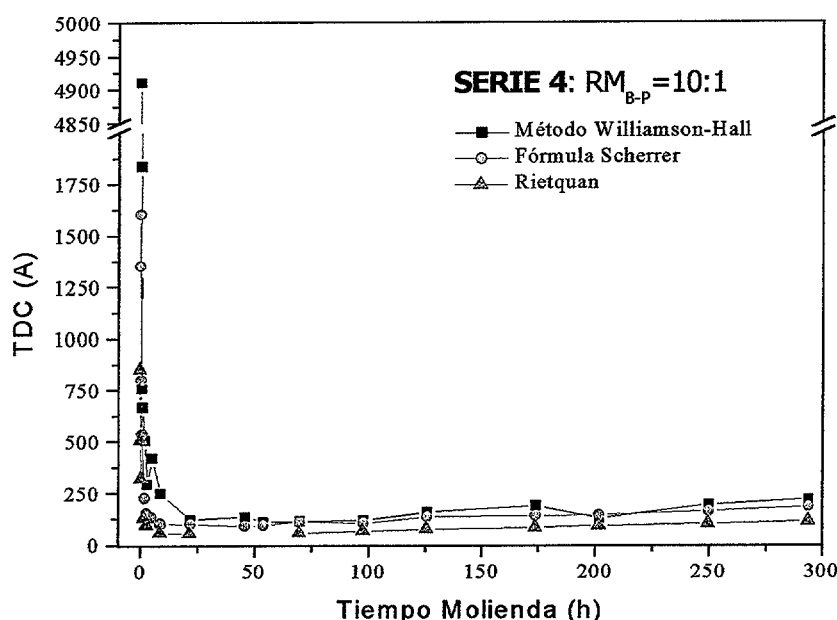


Figura IV.3-30.- Comparación en la evolución del TDC (Å) con el tiempo, determinado mediante el método de W-H, la F-S y el programa Rietquan.

Estas observaciones coinciden con lo esperado. Tal y como se comentó en el caso de la ferrita de magnesio esta evolución, en principio, es lógica si se tiene en cuenta que tan sólo el método de W-H tiene en cuenta la contribución asociada a las microdeformaciones de red.

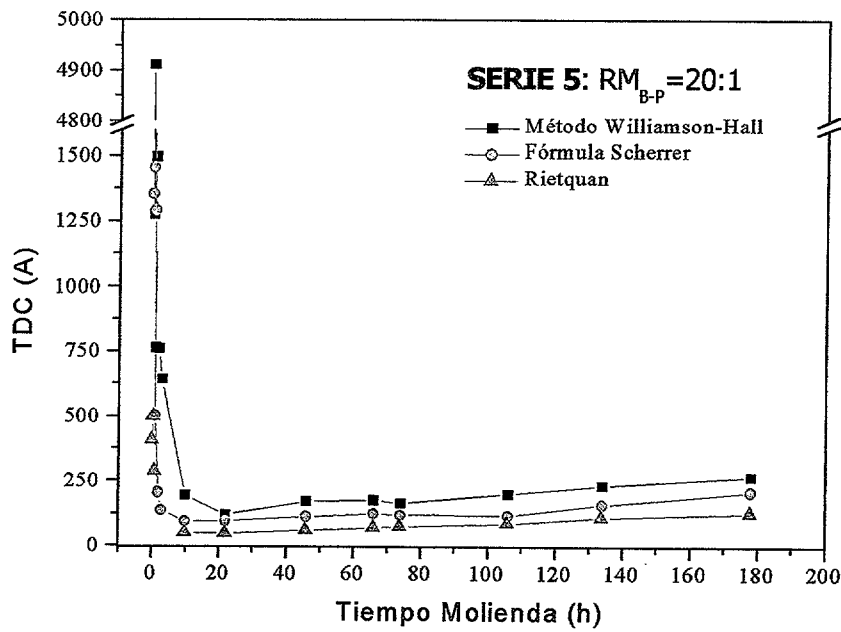


Figura IV.3-31.- Evolución del TDC, durante el proceso de molienda, para la Serie 5 considerando el método de W-H, la F-S y el programa Rietquan.

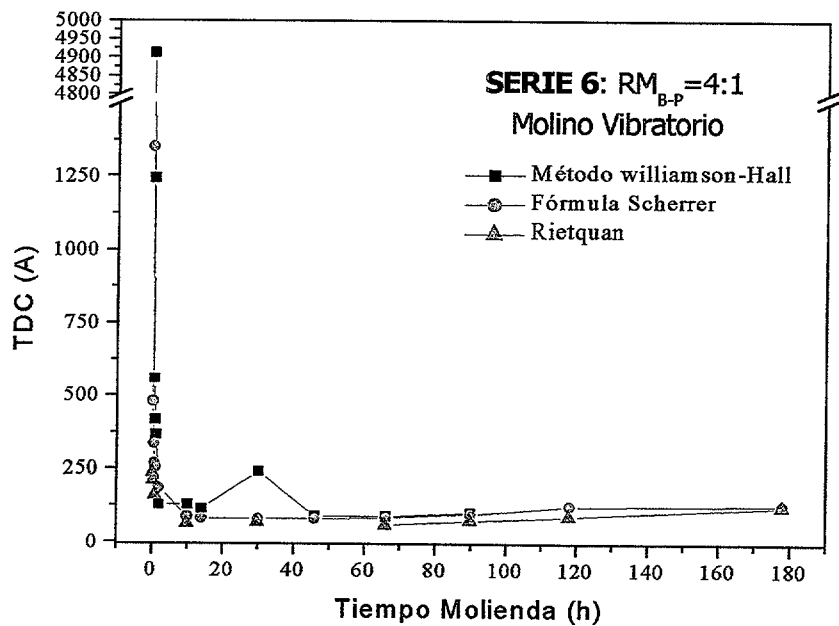


Figura IV.3-32.- Evolución del TDC, durante el proceso de molienda, para la Serie 6 considerando el método de W-H, la F-S y el programa Rietquan. El método W-H sólo ha sido aplicado hasta 100 horas, ya que no se obtenían buenos ajustes lineales, que nos aseguraran un mínimo de validez en la determinación del TDC.

En cuanto a la evolución de las microdeformaciones de red durante el proceso de molienda de $NiFe_2O_4$ se observa como sucedía en la ferrita de magnesio, valores similares independientemente del método empleado, W-H o la ecuación, $\epsilon = (\beta_{muestra} / 4 \tan \theta)$ aunque se observa mayor dispersión que en el caso de la ferrita anterior, debido probablemente a los

mayores tiempos alcanzados, lo que produce una disminución de la relación pico/fondo de los patrones de difracción. En la Figura IV.3-33 se muestra la evolución de las microdeformaciones para la Serie 4 ($RM_{b-p}=10:1$) y Serie 5 ($RM_{b-p}=20:1$). En la Serie 4, las microdeformaciones de red calculadas mediante el método de W-H tienen un comportamiento errático a tiempos intermedios y altos. En cambio, cuando se utiliza la ecuación $\varepsilon=(\beta_{muestra}/4\tan\theta)$, el comportamiento es el esperado: un rápido aumento a bajos tiempos, para luego ir disminuyendo suavemente. Esta disminución de las microdeformaciones de red está relacionada con los fenómenos de recristalización a altos tiempos de molienda. Para la Serie 5, ocurre exactamente lo mismo, existe mayor dispersión en las microdeformaciones de red calculadas mediante el método de W-H. El valor asintótico final de las microdeformaciones de red para las Serie 4 y Serie 5 calculadas mediante la ecuación $\varepsilon=(\beta_{muestra}/4\tan\theta)$ tienen prácticamente el mismo valor, independientemente de la RM_{b-p} .

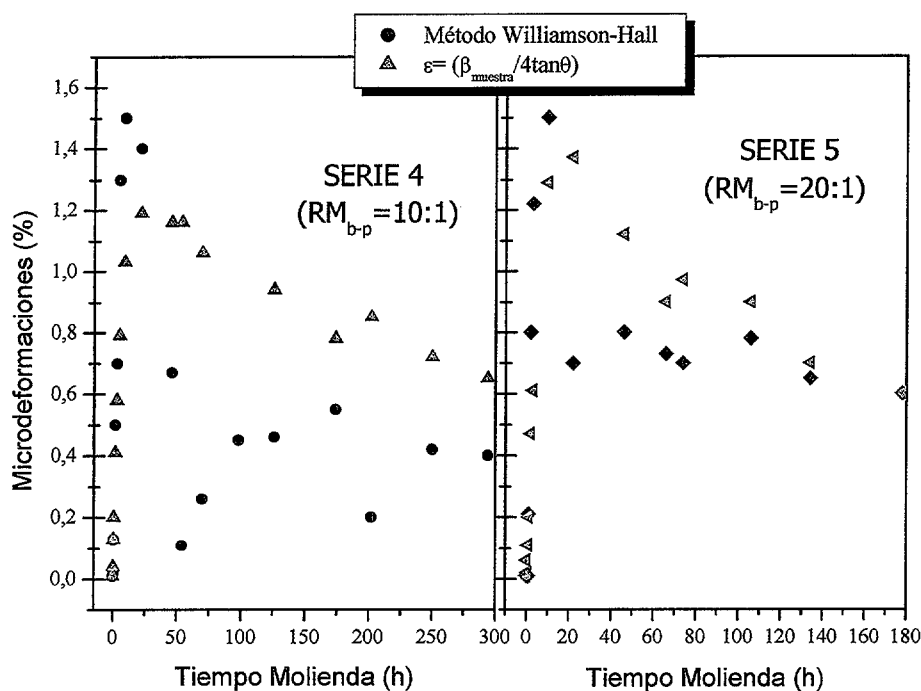


Figura IV.3-33.- Comparación de las microdeformaciones internas de red para la ferrita $NiFe_2O_4$ obtenidos mediante el método de W-H y la ecuación, $\varepsilon=\beta_{muestra}/4\tan\theta$, cuando han sido molidas utilizando un molino centrífugo variando la RM_{b-p} .

Si evaluamos las microdeformaciones cuando se emplea un molino vibratorio (Figura IV.3-34), la variación de éstas tiene la misma tendencia para ambos métodos. Se aprecia un incremento a bajos tiempos de molienda para mantenerse después en un valor constante de 1.5%. En este caso no hay valores dispares incluso a altos tiempos de molienda.

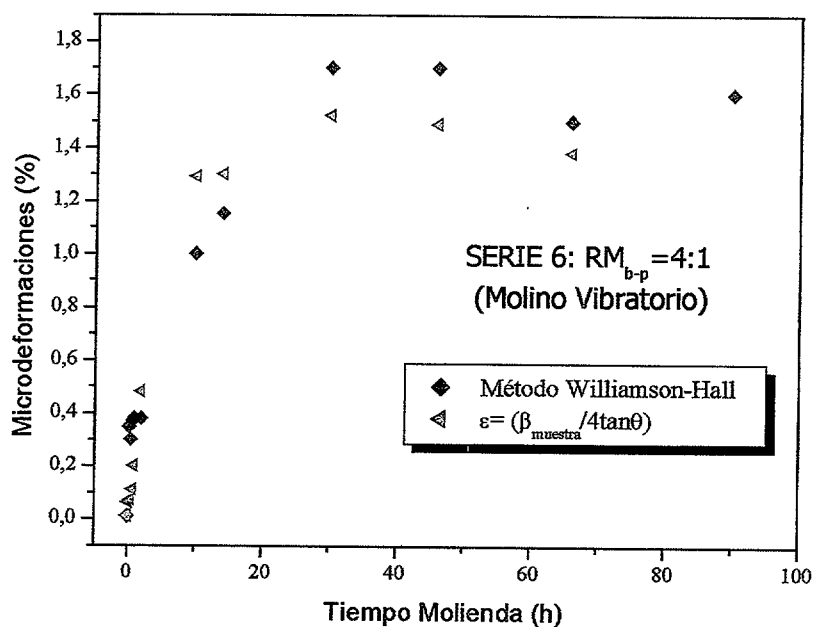


Figura IV.3-34.- Evolución de las microdeformaciones de red, evaluadas mediante el método W-H y la eq. $\epsilon = \beta_{muestra} / 4 \tan \theta$, con el tiempo de molienda para la Serie 6 correspondiente a la ferrita $NiFe_2O_4$.

IV.3.2.5 Conclusiones Parciales

Las principales conclusiones de este capítulo son:

- * Se produce una fuerte disminución del TDC a bajos tiempos de molienda independientemente de la ferrita molida, tipo de molino, material de los útiles de molienda, tamaño bolas, etc. Esta acusada disminución es observada independientemente de los tres métodos empleados, la Fórmula de Scherrer, el método de Williamson-Hall y el programa de ajuste Rietquan.
- * En la ferrita NiFe_2O_4 a altos tiempos de molienda se produce una cristalización como consecuencia de la alta temperatura local en cada colisión. Esta recrystalización sucede cuando se alcanza un TDC crítico de 10 nm y la superficie del polvo está muy activada.
- * La diferencia en el TDC determinado por los tres métodos es importante a bajos tiempos de molienda, mientras que se minimiza a tiempos mayores.
- * En todos los casos, las microdeformaciones son pequeñas si se comparan con los metales, consecuencia del enlace de este tipo de materiales. Independientemente del método empleado se ha visto que aumentan con la RM_{b-p} .

IV.4 Análisis Termogravimétrico

Para evaluar las posible pérdidas o ganancias de peso que se pudieran producir durante los procesos de mecanosíntesis y molienda mecánica se ha realizado el análisis termogravimétrico de las muestras, tanto para los reactivos iniciales como, para las muestras policristalinas de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

IV.4.1 Caracterización de los reactivos

A continuación se muestran los resultados relativos al análisis térmico de los reactivos iniciales: hidroxicarbonato de magnesio hidratado, $\text{Mg}(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, hidroxicarbonato de níquel hidratado $(\text{NiCO}_3)_2 \cdot \text{Ni}_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y óxido de hierro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, utilizados para la obtención de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 por procesos de mecanosíntesis. También se presentan los resultados para las muestras policristalinas de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 para evaluar la influencia de la molienda mecánica.

Para el caso particular de los hidroxicarbonatos de Ni y de Mg, Figura IV.4-1 y Figura IV.4-2, se observa como la descomposición se produce en dos etapas, una primera, en la que pierde el agua de hidratación a 220 °C y 230 °C para el hidroxicarbonato de magnesio y níquel, respectivamente. Una segunda, a más alta temperatura, en la que se descompone el hidroxicarbonato en dióxido de carbono y agua reticular [135]. En relación al óxido de hierro, no se observa ninguna pérdida ni ganancia de peso.

Finalmente, se han analizado los residuos de la descomposición de los hidroxicarbonatos de magnesio y níquel, después del análisis térmico, mediante DRX identificándose óxido de magnesio y níquel (Figura IV.4-3), respectivamente.

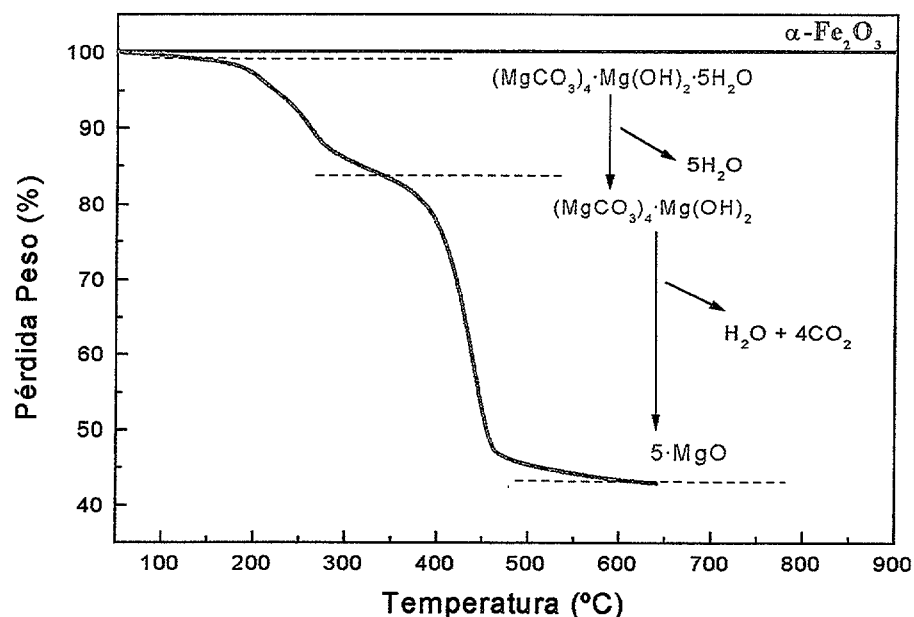


Figura IV.4-1.- Termogramas de los reactivos, hidroxicarbonato de magnesio hidratado (verde) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rosa), para la obtención de MgFe_2O_4 , realizados a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmósfera de aire seco.

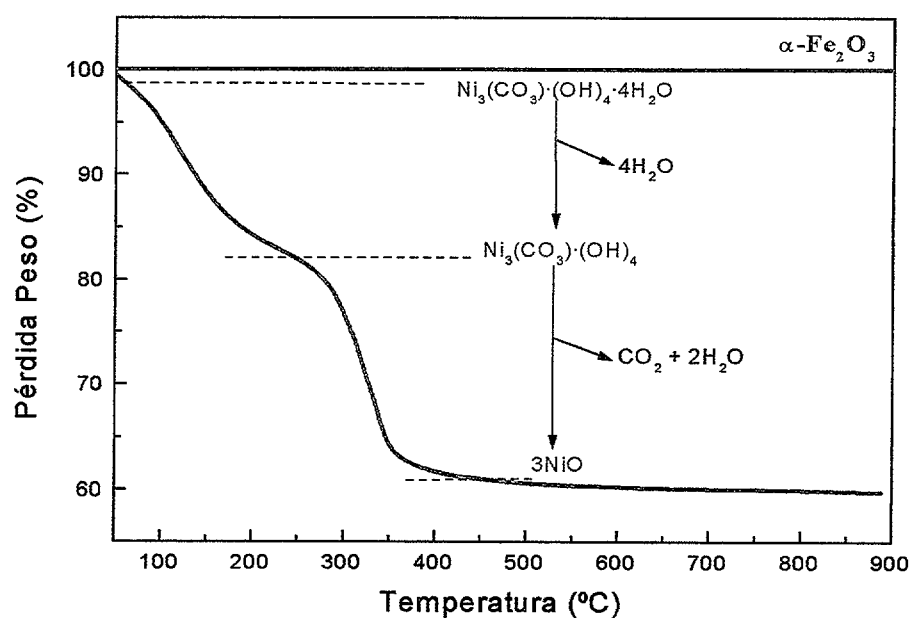


Figura IV.4-2.- Curvas termogravimétricas, a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en aire seco, de los reactivos iniciales (hidroxicarbonato de níquel hidratado (verde) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rosa)) empleados en la mecano síntesis del NiFe_2O_4 .

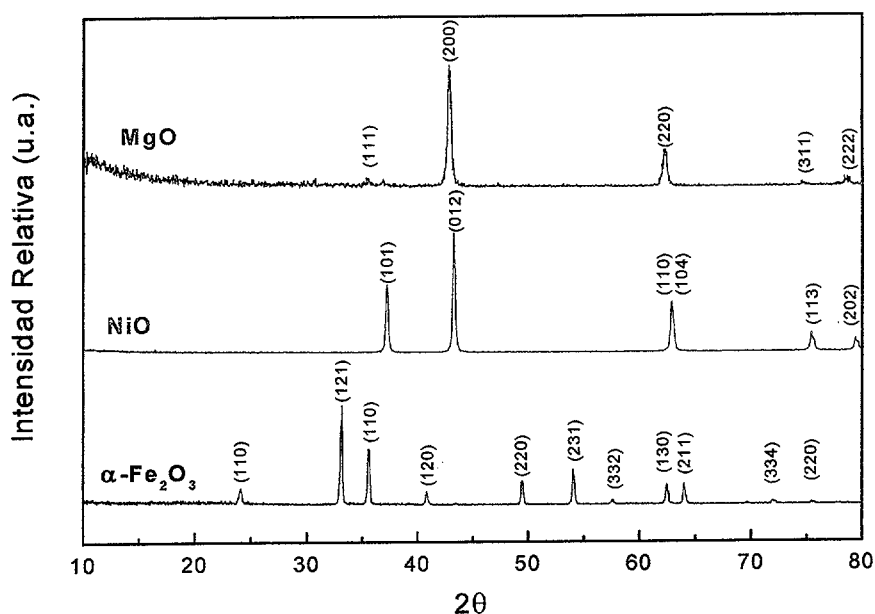


Figura IV.4-3.- Diagramas de DRX de los residuos después del análisis termogravimétrico de los reactivos iniciales (hidroxicarbonatos hidratados y óxido de hierro).

En la Figura IV.4-4 se presentan los termogramas de las muestras policristalinas de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , reactivos iniciales, durante el estudio de la influencia del proceso de molienda. Se observa que no existe pérdida ni ganancia apreciable de peso para ambas muestras durante todo el intervalo de temperatura analizado ($100\text{-}900^\circ\text{C}$). Se confirmó mediante DRX que los residuos finales son MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

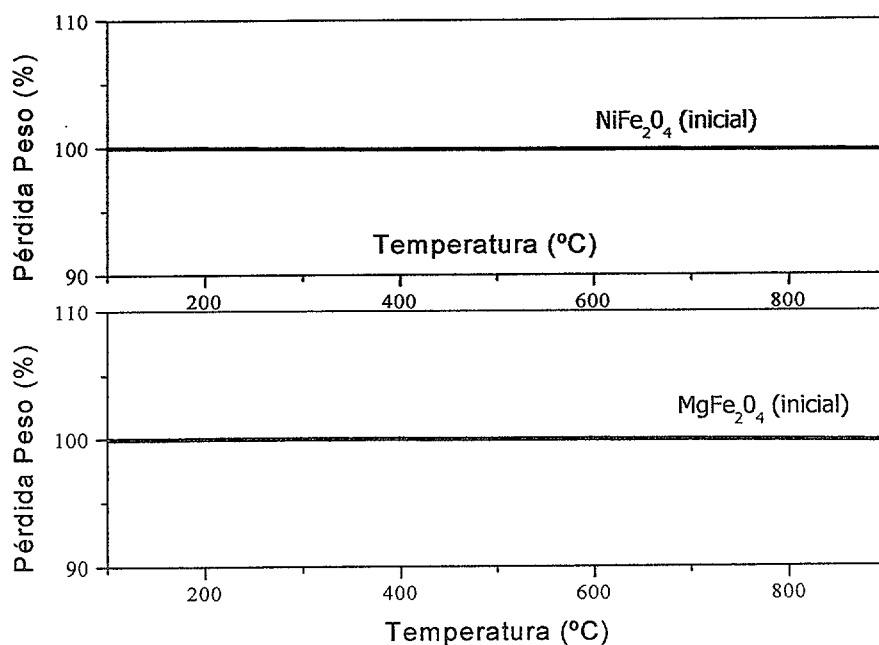


Figura IV.4-4.- Termogramas de las muestras policristalinas iniciales de MgFe_2O_4 (en rojo) y NiFe_2O_4 (en azul) para el proceso de molienda mecánica. El análisis gravimétrico se ha realizado en atmósfera de aire seco a $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$.

IV.4.2 Proceso de Mecanosíntesis

IV.4.2.1 Ferrita de Magnesio

Se pretende hacer un seguimiento de la reacción de mecano-síntesis mediante la cuantificación de hidroxicarbonato sin reaccionar determinado a partir de la curva termogravimétrica de las muestras.

En las Figura IV.4-5, Figura IV.4-6 y Figura IV.4-7 se muestra la evolución de las curvas termogravimétricas para tres de las series durante los procesos de mecano-síntesis empleando molino centrífugo. La evolución de las curvas para el resto de series, con diferentes condiciones de molienda correspondientes a la ferrita de magnesio tiene similar comportamiento y se presentan en el Anexo VIII.3.

Para todas las series se observa como, a bajos tiempos de molienda, se producen dos pérdidas de peso; una primera a más baja temperatura, correspondiente a la pérdida del agua de hidratación del hidroxicarbonato de magnesio, y una segunda, a mayor temperatura, relativa a la descomposición del hidroxicarbonato deshidratado en agua reticular y CO_2 . A medida que avanza el proceso de mecano-síntesis, la pérdida de agua de hidratación se produce desde temperatura ambiente, y la correspondiente al agua reticular se inicia a temperaturas cada vez más bajas. Esto es consecuencia de que al disminuir el tamaño de partícula durante el proceso de mecano-síntesis, es más fácil y, por lo tanto, se requieren temperaturas cada vez más bajas para que se inicien los procesos de deshidratación y descomposición de los hidroxicarbonatos. Además, la pérdida total de peso es cada vez menor según avanza el proceso de mecano-síntesis, lo cual, está relacionado con la cantidad de hidroxicarbonato que aún no ha reaccionado con el óxido de hierro para formar la ferrita de magnesio. No obstante, no se puede establecer una relación directa entre lo que todavía no ha reaccionado y la ferrita formada, ya que por DRX, a bajos tiempos de proceso todavía no se detecta ferrita formada y sí que se observa como parte de los reactivos deben haber reaccionado formando MgFe_2O_4 . La formación de MgFe_2O_4 , no identificada por DRX, es confirmada por otras técnicas más sensibles, tales como el análisis termomagnetométrico, que nos permitirá la identificación de fases magnéticas mediante temperaturas de transición y las curvas de histéresis.

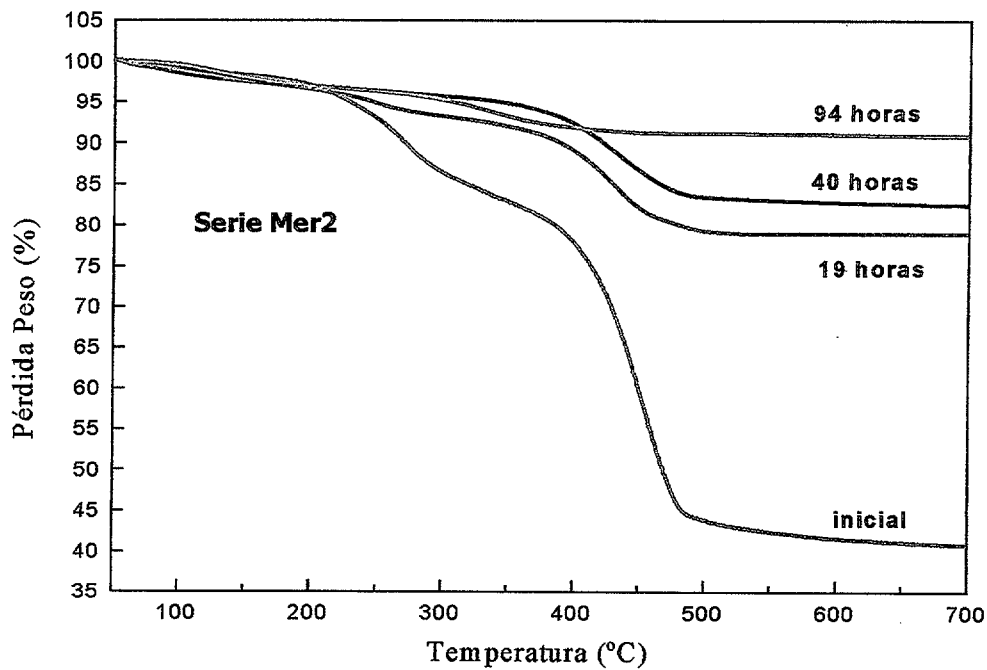


Figura IV.4-5.- Evolución de las curvas termogravimétricas de la Serie Mer2 ($RM_{b-p}=20:1$, $\phi=20$ mm) durante el proceso de mecano-síntesis.

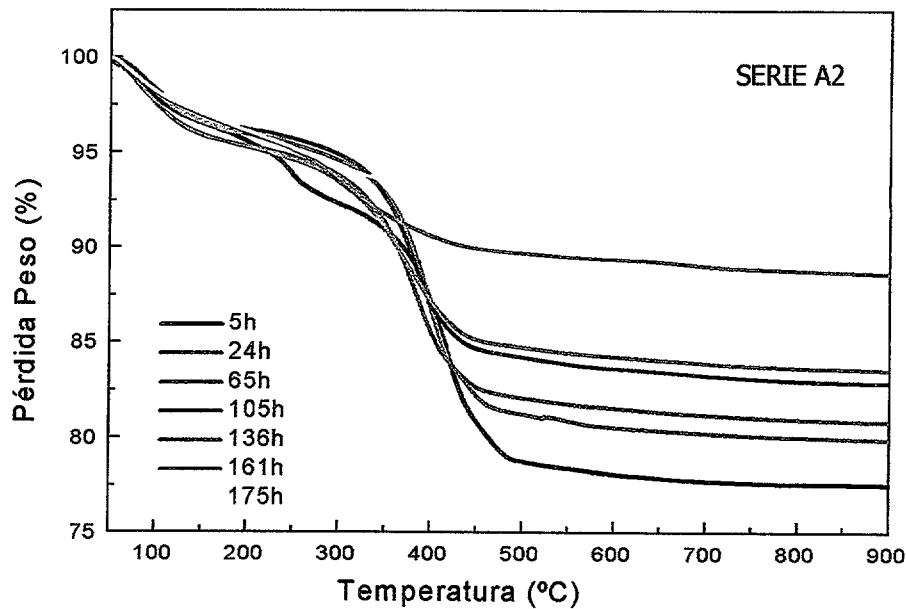


Figura IV.4-6.- ATG de muestras con diferentes tiempos durante el proceso de mecano-síntesis correspondiente a la Serie A2 ($RM_{b-p}=30:1$, con $\phi=10$ mm).

Al comparar las curvas TG cuando se utiliza distinto diámetro de bolas durante el proceso de mecano-síntesis (Serie Mer2 y A2), se puede observar a bajos tiempos de molienda como las pérdidas se producen en dos etapas. Además, las pérdidas de peso registradas son menores con el tiempo cuando se emplean bolas de 20 mm. Esto corrobora lo observado a partir de los patrones de difracción de rayos-X, en los que se observó que el empleo de bolas grandes

activaba la reacción de mecanosíntesis de la ferrita de magnesio (Figura IV.1-7, pag. 87) frente a mayores RM_{b-p} .

Si se compara la evolución de los termogramas durante el proceso de mecanosíntesis empleando molino centrífugo, con bolas de 10 mm de diámetro y, ahora, variando la RM_{b-p} (Figura IV.4-6 y Figura IV.4-7), no se observan diferencias respecto a lo que se ha comentado anteriormente, ya que según avanza el proceso de mecanosíntesis las pérdidas debidas a la descomposición del hidroxicarbonato son menores como consecuencia directa de la reacción en estado sólido que tiene lugar entre los reactivos formándose $MgFe_2O_4$. Sin embargo, las pérdidas de peso para los mismos tiempos son similares, independientemente de la RM_{b-p} .

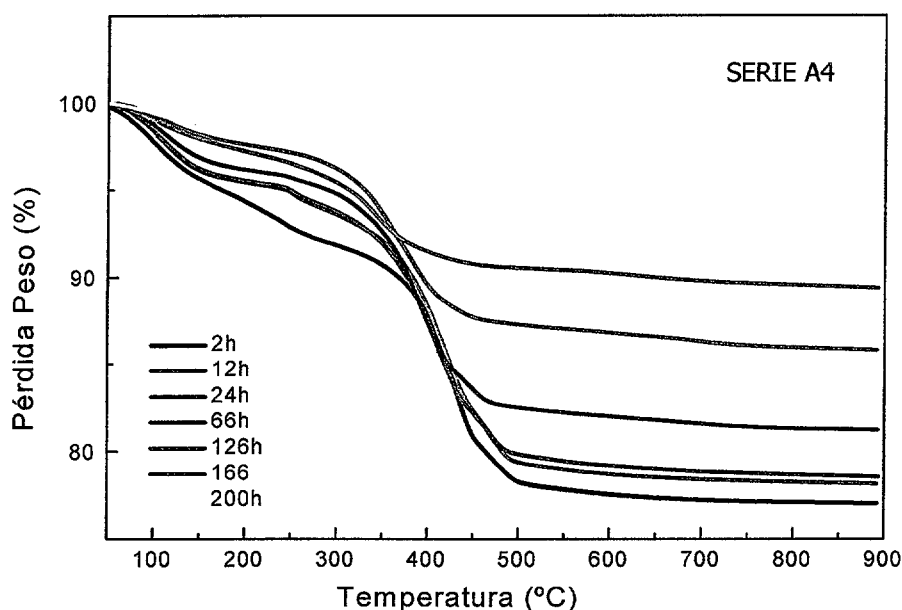


Figura IV.4-7.- Análisis termogravimétrico durante el proceso mecanosíntesis para la síntesis de $MgFe_2O_4$ de muestras correspondientes a la Serie A4 ($RM_{b-p}=50:1$, con $\phi=10$ mm).

Tampoco existen grandes diferencias en los termogramas cuando se emplea un molino vibratorio (Figura IV.4-8) para la obtención de $MgFe_2O_4$. A bajos tiempos de molienda claramente se observa la pérdida de agua del hidroxicarbonato en dos etapas, más suavizada a altos tiempos de molienda. Estas pérdidas de peso están relacionadas con el hidroxicarbonato que no ha reaccionado. Si relacionamos estos resultados con los obtenidos mediante DRX observamos que para la muestra de 7h en la que únicamente se detecta $\alpha-Fe_2O_3$ la forma del termograma es la misma que la correspondiente a 28h en la que además se identifica óxido de silicio. Para tiempos mayores, aunque las pérdidas de peso asociadas a la cantidad de

hidroxicarbonato sin reaccionar son cada vez menores, lo cual significa que se está formando MgFe_2O_4 o MgO amorfo, ya que mediante DRX no se detecta su presencia. Como ya se verá más adelante, a partir de las curvas TGM se registra una transición magnética que se corresponde con la ferrita de magnesio. La ausencia de máximos de difracción puede deberse a que la ferrita formada es a escala nanométrica y con baja cristalinidad lo que significa que los máximos de difracción son relativamente anchos y no se distinguen. Esto toma especial relevancia en la muestra final, $t=103$ h en la que todavía se registra pérdida, lo cual indica que existe hidroxicarbonato en exceso, aunque las fases identificadas mediante DRX antes del análisis termogravimétrico son óxido de silicio y el pico más intenso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El análisis del residuo mediante DRX permite identificar además MgFe_2O_4 , debido al crecimiento de grano, consecuencia del tratamiento térmico, que produce un estrechamiento de los máximos de difracción. El hecho de que no se detecte ferrita MgFe_2O_4 en los patrones de difracción de RX antes del análisis termogravimétrico, pero si se detecte después, indica que se ha formado ferrita con TDC a escala nanométrica o en estado casi amorfo. Como se verá más adelante, mediante análisis termomagnetométricos sí que es posible la detección de ferritas magnéticas observándose transiciones magnéticas.

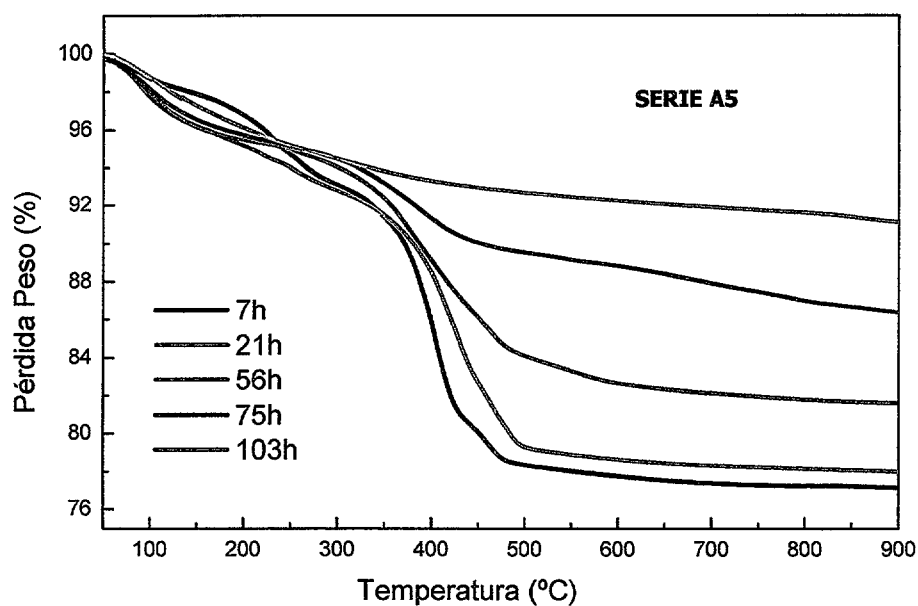


Figura IV.4-8.- Evolución de las curvas termogravimétricas para la Serie A5 realizada en un molino vibratorio con útiles de ágata con una $\text{RM}_{b-p}=4:1$.

IV.4.2.2 Ferrita de Níquel

En el caso de la ferrita de níquel, se han observado comportamientos ligeramente distintos en función de las condiciones de molienda empleadas:

I. Molino Centrífugo y bolas de 10 mm de diámetro

A modo de ejemplo en la Figura IV.4-9 se muestra la evolución de los ATG con el tiempo de molienda. A bajos tiempos de molienda ($t \leq 2h$), existen dos pérdidas de peso, relacionadas con el agua de hidratación y el agua reticular además del CO_2 , provenientes de la descomposición del hidroxicarbonato de níquel hidratado. A tiempos de mecano-síntesis intermedios, aproximadamente, 6 u 8h, se produce la pérdida de peso suave desde temperatura ambiente, y a temperaturas cada vez un poco más inferiores para la segunda y última deshidratación. A altos tiempos de molienda, $t > 8h$, existe una ligera y única pérdida de peso, para finalmente producirse una ganancia de peso, que es más acusada, para muestras con mayor tiempo de molienda. Esta ganancia de peso puede estar relacionada con procesos de oxidación de algunos de los compuestos del polvo, bien sea Fe_3O_4 , NiO o $NiFe_2O_4$ o todos ellos. Debido a que la cantidad es pequeña de ganancia de peso ($< 4\%$) en el mejor de los casos, su identificación mediante DRX se hace difícil. No obstante hay que señalar que los residuos analizados sólo mostraron la presencia de $NiFe_2O_4$ y NiO antes del TG y, después $NiFe_2O$ y $\alpha-Fe_2O_3$. Además como consecuencia de la contaminación de los útiles de molienda, que son de acero inoxidable, se están incorporando nuevos cationes, Fe, Cr y Ni que son susceptibles de oxidarse en la atmósfera en la que se ha realizado, pero tampoco se ha detectado estos óxidos en los residuos (Figura IV.4-17, pag.160). Este comportamiento es idéntico para todas las series en las que se ha utilizado un molino centrífugo, con contenedor y bolas de acero inoxidable (bolas de 10mm), variando la RM_{b-p} desde 30:1 hasta 50:1 (Figura-Anexo- VIII.3-1 y Figura-Anexo- VIII.3-2).

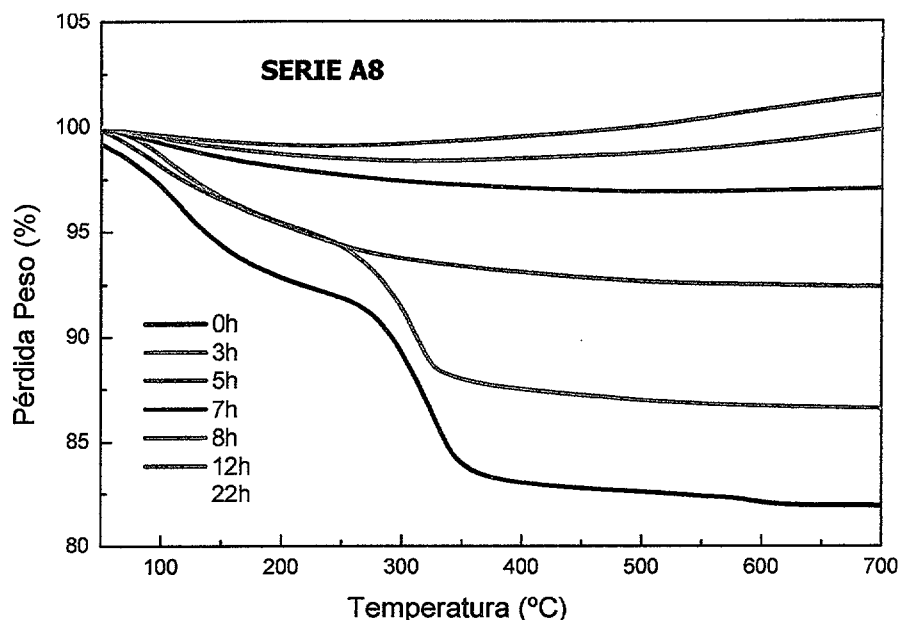


Figura IV.4-9.- Curvas termogravimétricas correspondientes a la Serie A8 ($RM_{b-p}=50:1$, $\phi=10$ mm con un molino centrífugo) durante el proceso de mecano-síntesis.

II. Molino Centrífugo y bolas de 20 mm de diámetro

En este caso se observaron importantes diferencias a altos tiempos de proceso. En la Figura IV.4-10 se muestran los termogramas a diferentes tiempos. Se observa como se mantienen prácticamente las dos pérdidas de peso, incluso para altos tiempos de molienda, aunque se van atenuando a medida que avanza el proceso. La diferencia en las curvas termogravimétricas a altos tiempos de mecano-síntesis de las series en las que se ha utilizado bolas de $\phi=10.0$ mm (Ver Anexo VIII.3) pudiera ser consecuencia de la mayor efectividad de las colisiones entre las bolas y el contenedor, y por lo tanto al utilizar bolas más pequeñas, las pérdidas registradas son menores. Como se comentó en el apartado de la optimización del proceso de mecano-síntesis (Figura IV.1-9, pag. 89) existen importantes diferencias en cuanto al desarrollo de la reacción cuando se varía el diámetro de las bolas, resultando mucho más eficaz el proceso de obtención cuando se utilizan bolas de 10.0 mm. Extrañamente no se observa similar comportamiento para la Serie A16 (Figura-Anexo- VIII.3-5, pag. 304) con $\phi=5.0$ mm y prácticamente igual de efectivo que al utilizar bolas de 10.0 mm.

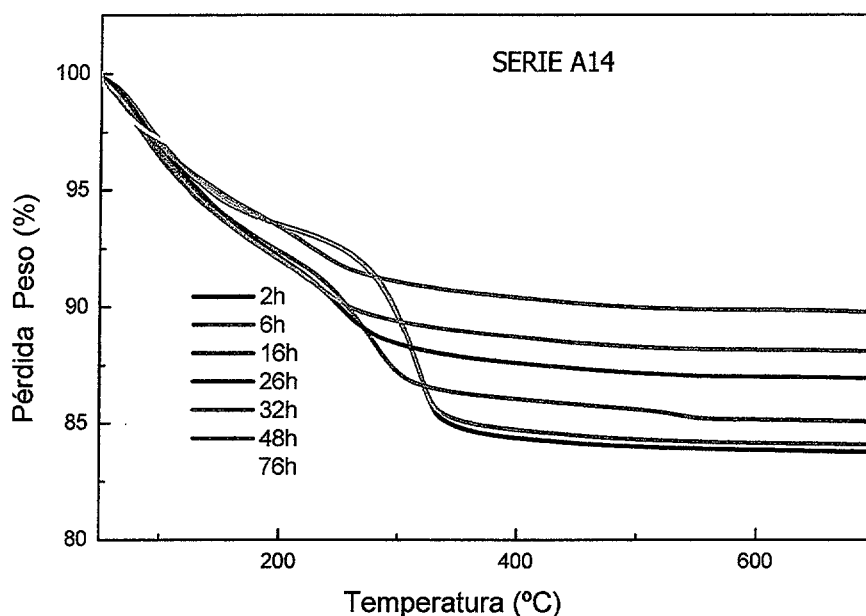


Figura IV.4-10.- Termogramas de la Serie A14 ($RM_{b-p}=30:1$, $\phi=20$ mm con un molino centrífugo con útiles de acero inoxidable), registrados a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmósfera de aire seco.

III. Molino Vibratorio

Se ha llevado a cabo el análisis térmico en las series en las que se ha empleado molino vibratorio con bolas y contenedor de ágata, y se ha evaluado la influencia de RM_{b-p} . En la Figura IV.4-11 y Figura IV.4-12 se presenta la evolución de los termogramas durante el proceso de mecano-síntesis correspondientes a la Serie A9 ($RM_{b-p}=4:1$) y Serie A15 ($RM_{b-p}=16:1$). En el Anexo VIII.3, se presentan las curvas termogravimétricas correspondientes a la Serie A12 ($RM_{b-p}=8:1$) (Figura-Anexo- VIII.3-6). En las tres series, el comportamiento de las curvas termogravimétricas con el tiempo de molienda es idéntico. Para bajos tiempos de molienda, las dos etapas correspondientes a la descomposición del hidroxycarbonato están muy diferenciadas, mientras que desde tiempos intermedios, se produce una única pérdida muy gradual desde temperatura ambiente. La pérdida de peso en un único paso se produce a tiempos más cortos para altas RM_{b-p} . Si las comparamos con las evoluciones de las curvas con aquellas realizadas con un molino centrífugo (Serie 8), manteniendo el diámetro de las bolas, vemos que la forma de las curvas es similar, excepto a altos tiempos de molienda, ya que cuando se emplea ágata no se producen ganancias de peso a los mismos tiempos. Esto argumenta la hipótesis de que la ganancia de peso sea debida a la oxidación de los iones provenientes de la contaminación cuando se utiliza contenedor y bolas de acero inoxidable, aunque mediante DRX no seamos capaces de identificar los máximos correspondientes a los

óxidos correspondientes, ya que pudieran estar en una proporción más baja que la detectable por el equipo.

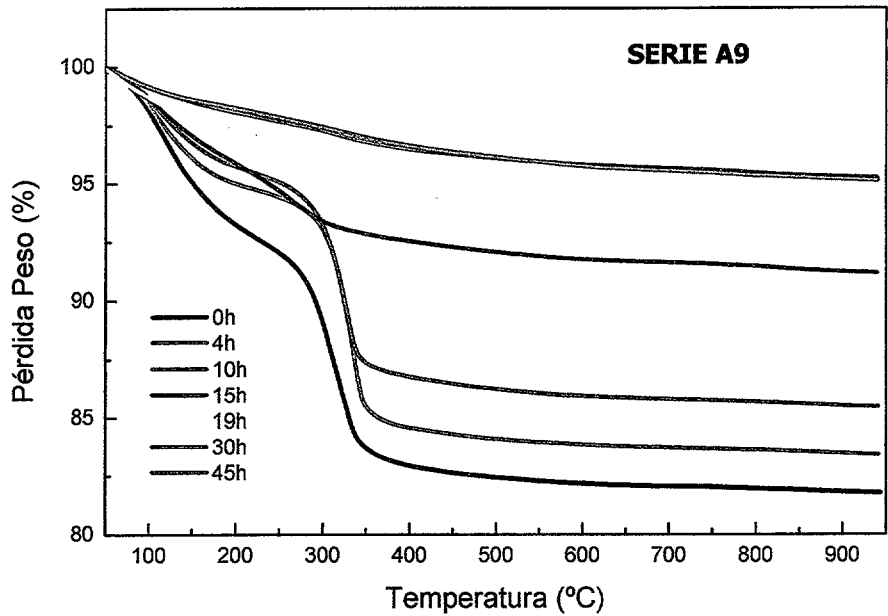


Figura IV.4-11.- Análisis termogravimétrico para la Serie A9 realizada en molino vibratorio con bolas ($\phi=10$ mm) y contenedor de ágata con una $RM_{b-p}=4:1$.

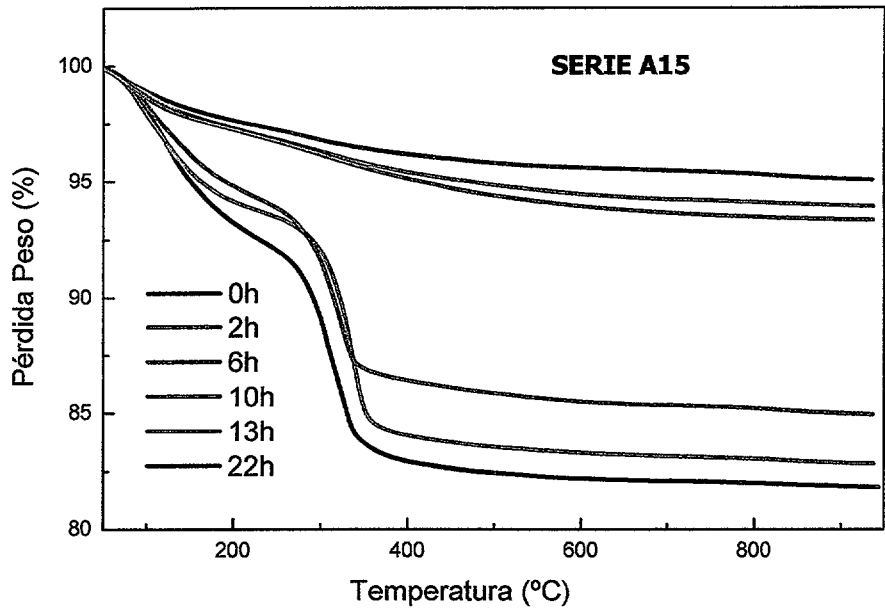


Figura IV.4-12.- Termogramas de la Serie A15 realizada en molino vibratorio con bolas ($\phi=10$ mm) y contenedor de ágata con una $RM_{b-p}=16:1$ en atmósfera de aire seco a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

IV.4.2.3 Monitorización de la Reacción

IV.4.2.3.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.4-13 se muestran los gramos sin reaccionar del hidroxicarbonato de magnesio durante el proceso de mecano-síntesis para la formación de MgFe_2O_4 para la Serie

A2, A3 y A4, en los cuales se evalúa la influencia de la RM_{b-p} , manteniendo constante el diámetro de las bolas, y además, la Serie Mer2 (con diámetro de bolas de 20 mm). Para todas las Series se observa como a bajos tiempos de molienda es cuando es más rápida la reacción de formación de la ferrita, independientemente de la RM_{b-p} y el diámetro de bolas elegido. Para tiempos intermedios, si se observa como los gramos de hidroxicarbonatos reaccionantes son mayores cuando se emplean bolas de 20 mm, mientras que empleando bolas de 10 mm la reacción es no es tan rápida. Para este último caso, no se observa una clara relación con la RM_{b-p} . Es importante señalar, que para ninguna serie se alcanza la reacción total, observándose que siempre quedan aproximadamente 20 g sin reaccionar.

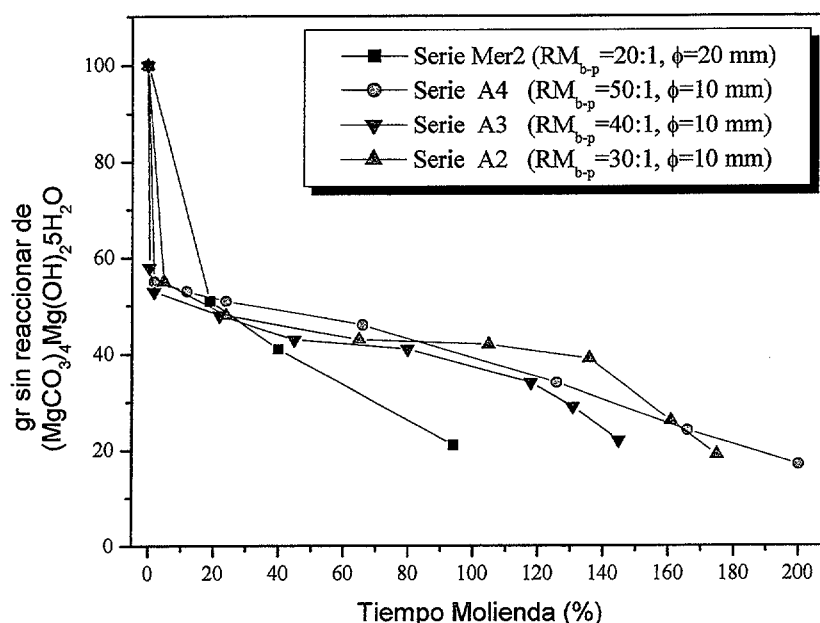


Figura IV.4-13.- Gramos de hidroxicarbonato de magnesio hidratado que no ha reaccionado durante el proceso de mecano-síntesis para la ferrita de $MgFe_2O_4$, realizado bajo las condiciones de molienda correspondientes a las Serie A2, A3, A4, y Mer2 (Tabla III.1-II, pag. 55).

IV.4.2.3.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.4-14 se muestra la evolución de los gramos de hidroxicarbonato de níquel con el tiempo de molienda bajo condiciones experimentales diferentes, cuando se emplea molino centrífugo (figura izquierda) y molino vibratorio (figura derecha). En ambos casos se muestra la influencia de la RM_{b-p} . En todos los casos, la cantidad de hidroxicarbonato que reacciona es mayor a tiempos cortos, lo mismo que sucedía para la ferrita de magnesio. Para tiempos más altos, los gramos de hidroxicarbonato que reaccionan son menores según avanza la reacción, y tanto más suave cuando menor es la RM_{b-p} . Hay que destacar que en ningún

hidroxicarbonato sin reaccionar en el caso de las Series en los que se ha utilizado molino centrífugo. Comparando con el proceso de mecanosíntesis de la ferrita de magnesio, observamos como ahora es menor la cantidad de hidroxicarbonato sin reaccionar.

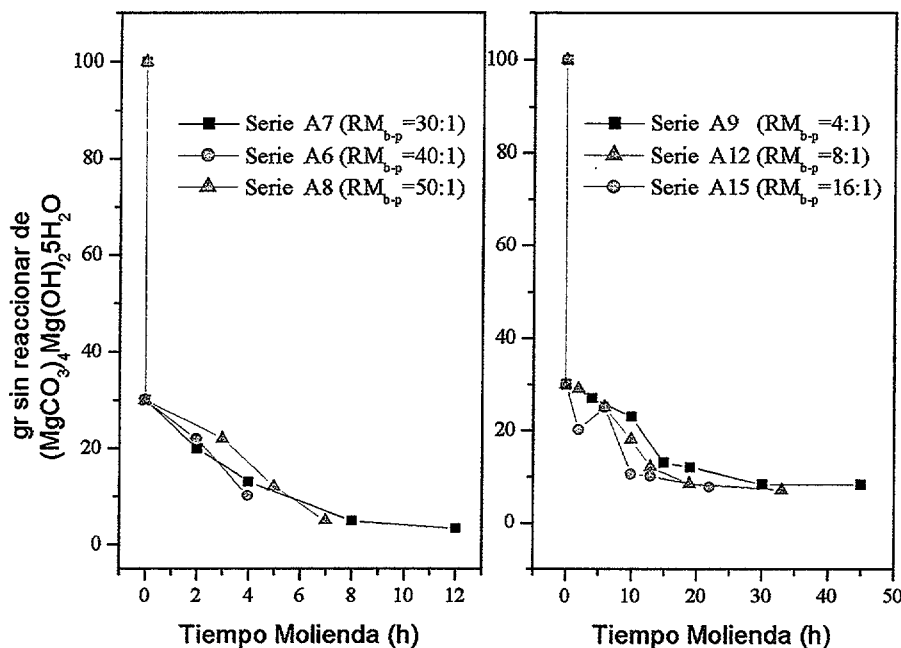


Figura IV.4-14.- Gramos de hidroxicarbonato de níquel hidratado sin reaccionar durante el proceso de mecanosíntesis para la ferrita de NiFe_2O_4 , realizada utilizando dos molinos diferentes, centrífugo (izquierda) y vibratorio (derecha) utilizando en ambos bolas de 10 mm de diámetro.

IV.4.2.4 Caracterización de los Residuos mediante DRX

Los residuos del análisis termogravimétrico han sido caracterizados mediante DRX con objeto de tratar de asignar a que es debida la pérdida de peso y conocer las fases presentes, después del tratamiento térmico, y antes de los experimentos termomagnetométricos.

IV.4.2.4.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.4-15 se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas de difracción de RX de los residuos del análisis termogravimétrico realizado sobre la Serie A3. Para la muestra inicial, la cual no ha sido sometida a ningún proceso de molienda, sólo se identifican máximos de difracción correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No se observa ningún máximo de difracción de óxidos de magnesio ni del MgFe_2O_4 . El hecho de que no se detecte MgO es debido a que puede estar en una proporción muy pequeña respecto al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, muy cristalino o que esté en estado amorfo o ambos. Téngase en cuenta que no se alcanzan elevadas temperaturas y el tiempo de permanencia a esa temperatura es corto para favorecer la difusión de los reactivos. Para tiempos de molienda de 2h aparece un nuevo máximo de

difusión de los reactivos. Para tiempos de molienda de 2h aparece un nuevo máximo de difracción, en torno a $2\theta=30^\circ$, que corresponde con el (220) del MgFe_2O_4 . Se ha escogido éste y no el que aparece en torno a 43° , ya que a ese mismo ángulo aparece la reflexión más intensa del MgO . Según aumenta el tiempo de molienda, el pico más intenso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disminuye en intensidad, consecuencia de que durante el proceso de mecano-síntesis va reaccionando, pero sin llegar a desaparecer, indicando que no se produce la reacción total entre los reactivos iniciales. Esto viene reforzado por el hecho de que los termogramas de tiempos de molienda altos presentan pérdida de peso, asociada con la descomposición del hidroxycarbonato de magnesio hidratado sin reaccionar (Figura-Anexo- VIII.3-7). La reflexión (121) a $2\theta= 33^\circ$ presenta un valor mínimo en intensidad a 80 horas de molienda, indicando que es donde más $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se ha consumido para la formación de la ferrita. El hecho de que su intensidad aumente al continuar la molienda pudiera estar asociado a que parte de la ferrita formada se descompone de nuevo en los productos de partida. No en vano, en el estudio de la molienda mecánica de MgFe_2O_4 se produce la descomposición a partir de 12-14h en el caso más desfavorable.

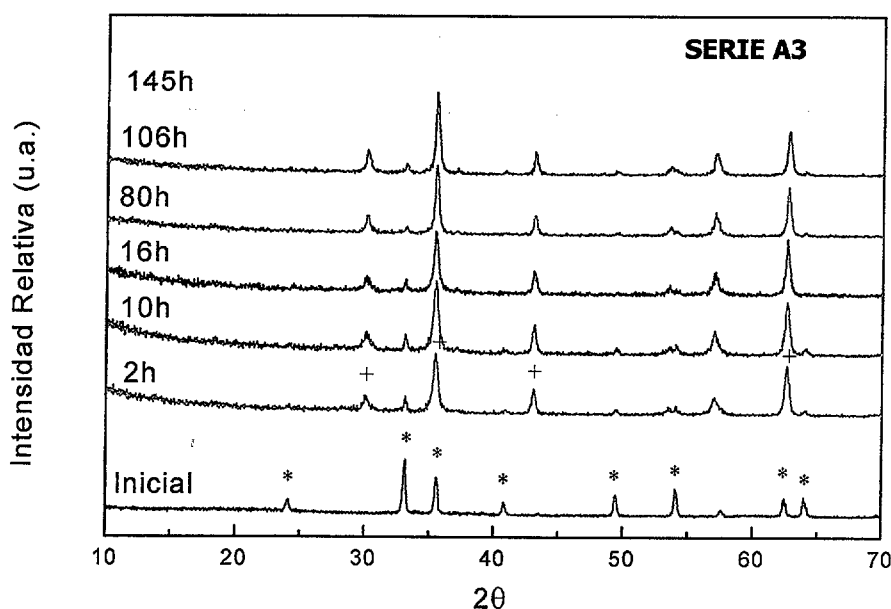


Figura IV.4-15.- Diagramas de difracción de RX de los residuos del análisis termogravimétrico durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A3. (*= $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y (+= MgFe_2O_4).

En la Tabla IV.4-I se presentan las fases identificadas, mediante DRX, antes y después del análisis termogravimétrico para las series correspondientes al proceso de mecano-síntesis de MgFe_2O_4 . Todos los residuos de las muestras que han sido preparadas utilizando molino centrífugo, presentan como característica común la aparición de máximos de difracción



correspondientes a la ferrita de Mg a bajos tiempos. Esto es indicativo de la elevada activación que sufren los reactivos con el proceso de molienda, disminuyendo considerablemente la temperatura y tiempo para la síntesis por el método cerámico. En cambio para la Serie A5, cuyo proceso se ha realizado en un molino vibratorio, después de 2h no se evidencian máximos de difracción correspondientes a MgFe_2O_4 , hasta altos tiempos de molienda (28h). Esto es consecuencia del retraso que se produce en la formación de la ferrita de Mg al emplear molino vibratorio, a pesar de que generalmente es considerado este molino más energético.

IV.4.2.4.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.4-16, Figura IV.4-17 y Figura IV.4-18 se muestran los patrones de difracción de RX de los residuos de distintas Series A6, A8 (ambos en molino centrífugo) y A9 en molino vibratorio, después del análisis termogravimétrico.

En las tres series se puede observar, la presencia de los máximos de difracción correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NiFe_2O_4 en la muestra inicial (0h). De forma análoga al caso de la ferrita de magnesio no se detecta la presencia del correspondiente óxido, NiO en este caso, producto de la descomposición del hidroxicarbonato de níquel inicial. Otro aspecto a destacar es la disminución de la intensidad relativa de los máximos de difracción correspondientes al óxido de hierro con el tiempo de molienda. Después de 6h de proceso, no se observa ningún máximo de difracción debido a los reactivos. Para tiempos mayores, nuevamente aparecen picos correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo cual indica que ocurre la descomposición de NiFe_2O_4 .

A diferencia de la ferrita de Mg, en este caso, en el residuo del ATG para la muestra inicial (sin ser activada mecánicamente) se detectan picos de difracción de RX de la ferrita de Ni. Esto es como consecuencia de que la síntesis de esta fase por reacción en estado sólido, es mucho más favorable que en el caso de la ferrita de magnesio.

Tabla IV.4-I.- Fases identificadas mediante difracción de RX antes y después del análisis termogravimétrico durante el proceso de mecanosíntesis de MgFe_2O_4 .

Proceso de Mecanosíntesis: MgFe_2O_4			
SERIE	TIEMPO (h)	FASES identificadas ANTES TG	FASES identificadas DESPUÉS TG
A2 Molino Centrífugo (RM _{b-p} =30:1)	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	92	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	136	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	MgFe_2O_4
	155	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	175	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
A3 Molino Centrífugo (RM _{b-p} =40:1)	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	51	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	80	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	125	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	145	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
A4 Molino Centrífugo (RM _{b-p} =50:1)	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	44	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	66	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	MgFe_2O_4
	72	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	MgFe_2O_4
	80	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	118	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	166	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	200	" MgFe_2O_4 "	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
A5 Molino Vibratorio (RM _{b-p} =4:1)	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	28	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	46	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	80	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$
	165	SiO_2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$

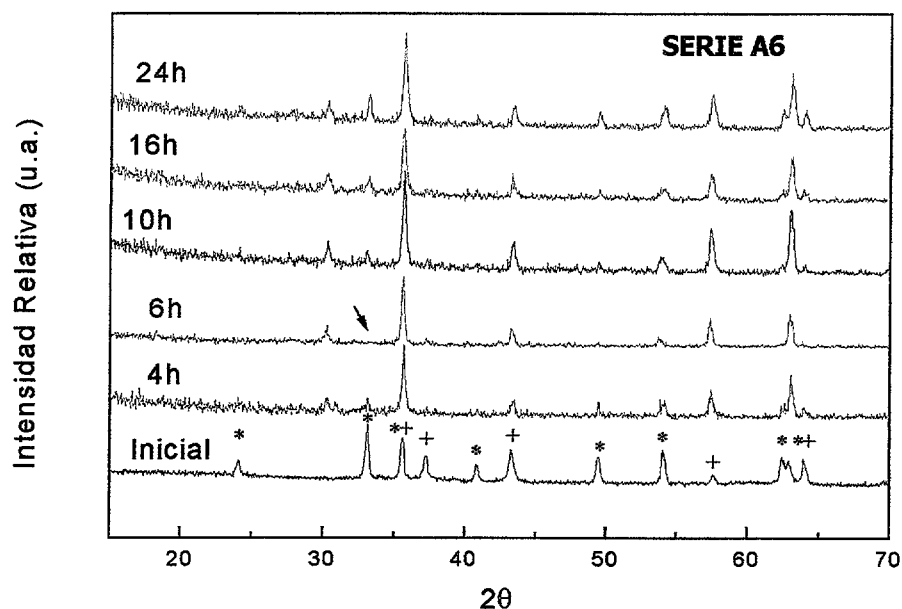


Figura IV.4-16.- Diagramas de difracción de RX de los residuos después del análisis termogravimétrico de muestras sometidas al proceso de mecano-síntesis de la Serie A6. (*= α -Fe₂O₃), (+= NiFe₂O₄). La flecha indica el comienzo de la aparición del pico más intenso del α -Fe₂O₃.

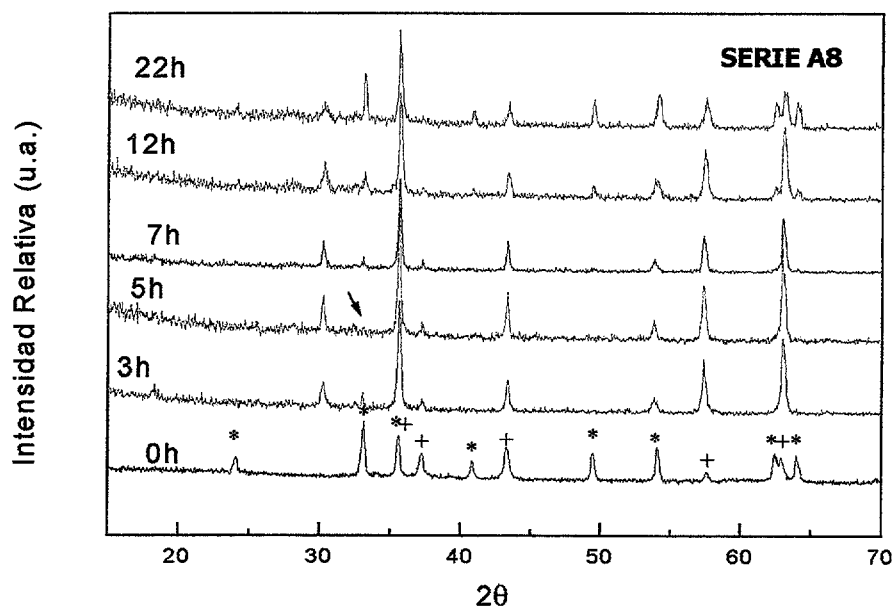


Figura IV.4-17.- Patrones de DRX de los residuos del análisis termogravimétrico durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A8. En el patrón de difracción correspondiente a 5h de proceso se observa la ausencia de picos correspondientes al α -Fe₂O₃. (*= α -Fe₂O₃), (+= NiFe₂O₄). La flecha indica el comienzo de la aparición del pico más intenso del α -Fe₂O₃.

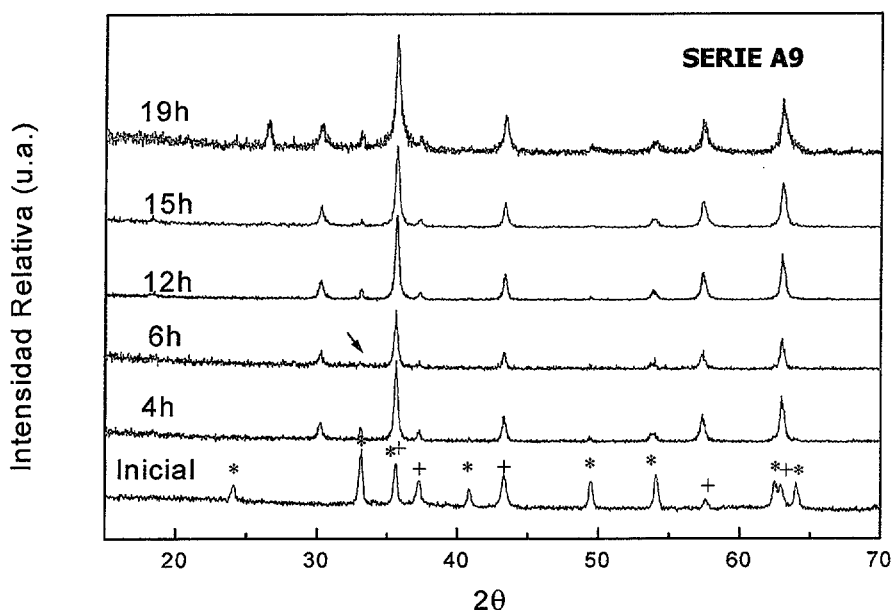


Figura IV.4-18.- Diagramas de DRX de los residuos, del análisis termogravimétrico para la Serie A9 a distintos tiempos de molienda. Después de 6h, no se detectan máximos de difracción correspondientes al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (*= $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (+= NiFe_2O_4). La flecha indica el comienzo de la aparición del pico más intenso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Si analizamos las fases identificadas antes y después del análisis termogravimétrico (Tabla IV.4-II) observamos que, independientemente del molino utilizado y las condiciones (RM_{b-p} , ϕ de las bolas, material de los útiles, etc.), el NiO desaparece después de la realización del ATG, indicando que ha reaccionado con el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Con objeto de ver si las ganancias de peso en los ATG estuvieran relacionadas con cambios en la distribución catiónica se han determinado los parámetros de red de los residuos para dos series (A14 y A8). En la Figura IV.4-19 se puede observar como a bajos tiempos de molienda las variaciones son inapreciables, sin embargo a altos tiempos tenemos el inconveniente de la excesiva anchura de los máximos de difracción que introducen mayor incertidumbre en la determinación. No obstante hay que resaltar que estas estructuras compactas son difíciles de oxidarse.

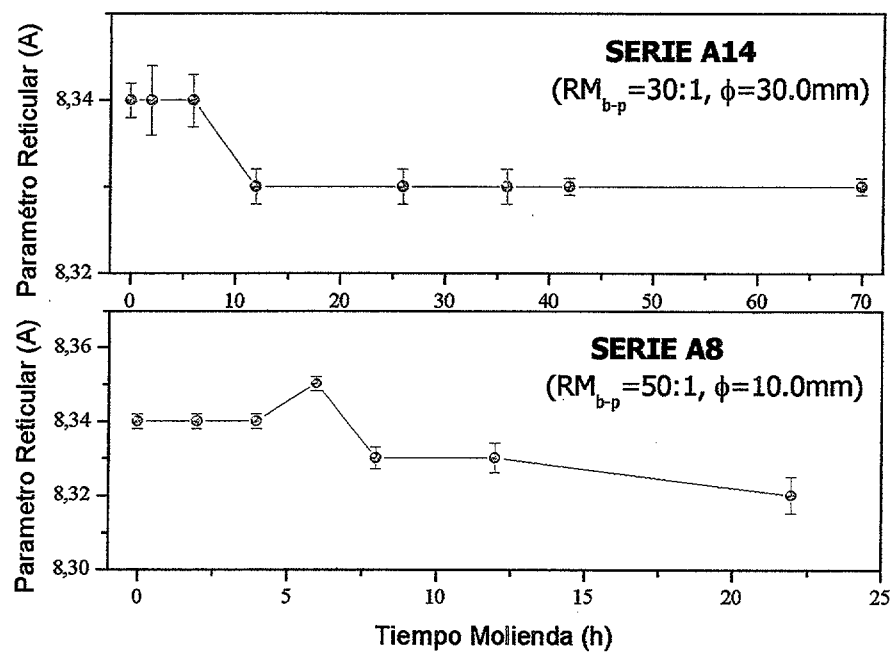


Figura IV.4-19.- Variación de los parámetros de red de los residuos después del análisis termogravimétrico para la ferrita de Ni.

Tabla IV.4-II.- Fases identificadas mediante DRX antes y después del análisis termogravimétrico durante el proceso de mecano-síntesis de NiFe_2O_4 (Tabla III.1-III, Pag. 55) para las series en que se ha empleado un molino centrífugo.

Proceso de Mecanosíntesis: NiFe_2O_4			
SERIE	TIEMPO (h)	FASES IDENTIFICADAS ANTES TG	FASES IDENTIFICADAS DESPUÉS TG
A7 ($\text{RM}_{b-p}=30:1$) $\phi=10.0$ mm	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	NiFe_2O_4
	10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	NiFe_2O_4
	20	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	45	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
A6 ($\text{RM}_{b-p}=40:1$) $\phi=10.0$ mm	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	NiFe_2O_4
	10	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	16	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	24	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	38	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
A8 ($\text{RM}_{b-p}=50:1$) $\phi=10.0$ mm	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$	NiFe_2O_4
	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	12	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	22	$\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Continúa la tabla en la página siguiente

A11 (RM _{b,p} =40:1) φ=20.0 mm	0	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	3	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	12	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	22	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	32	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	NiFe ₂ O ₄
	41	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
A13 (RM _{b,p} =40:1) φ=2.5 mm	0	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	9	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	18	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	24	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	34	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	46	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
A16 (RM _{b,p} =40:1) φ=5.0 mm	0	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	5	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	7	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	10	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	17	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄
	21	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
A14 (RM _{b,p} =30:1) φ=20.0 mm	0	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	6	α-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄
	16	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄
	32	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄
	48	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	NiFe ₂ O ₄
	76	α-Fe ₂ O ₃ +NiFe ₂ O ₄ +NiO	NiFe ₂ O ₄

Tabla IV.4-III.- Fases identificadas mediante difracción de RX antes y después del análisis termogravimétrico durante el proceso de mecano-síntesis de NiFe_2O_4 para las series en las que se ha empleado siempre un molino vibratorio.

Proceso de Mecanosíntesis: NiFe_2O_4			
SERIE	TIEMPO (h)	FASES identificadas ANTES TG	FASES identificadas DESPUÉS TG
A9 ($\text{RM}_{b,p}=4:1$)	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$
	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$
	6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$	NiFe_2O_4
	12	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$
	15	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$
	19	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$
	30	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$
A12 ($\text{RM}_{b,p}=8:1$)	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	13	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	19	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
	23	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
	36	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
A15 ($\text{RM}_{b,p}=16:1$)	0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
	13	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
	19	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
	22	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$

IV.4.3 Molienda Mecánica

IV.4.3.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.4-20 se muestra el termograma de la muestra MgFe_2O_4 inicial. Se puede observar a partir de la curva termogravimétrica que las ganancias y pérdidas están por debajo de la incertidumbre estimada de la termobalanza ($<0.1\%$) y, por lo tanto, podemos decir que no hay pérdida ni ganancia de peso, lo que indica que la muestra inicial ni se descompone ni se oxida en la atmósfera oxidante (aire seco) en la que se ha realizado el análisis térmico.

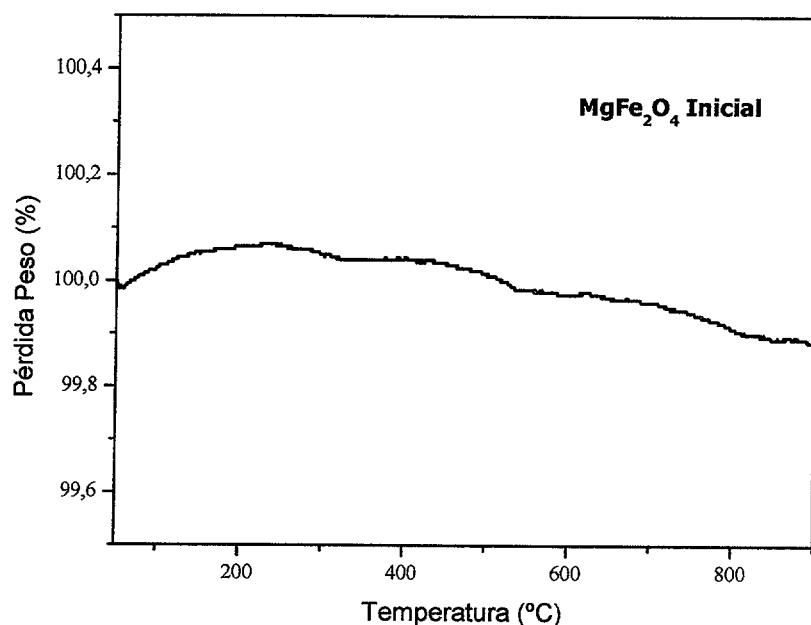


Figura IV.4-20.- Termograma de la muestra inicial en polvo de MgFe_2O_4 realizado en aire seco a $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 900°C .

En las tres series estudiadas (Serie 1, Serie 2 y Serie 3), bajo distintas condiciones de molienda mecánica, variando la $\text{RM}_{\text{b-p}}$, no se produce ninguna ganancia ni pérdida de peso lo que significa que durante el proceso de molienda realizado ($t=25\text{h}$ como máximo) no se descompone la ferrita de magnesio. A modo de ejemplo, presentamos en la Figura IV.4-21 los termogramas de 0 h, 12 h y 17 horas para la Serie 3. Se observa que prácticamente independientemente del tiempo de molienda no existe pérdida ni ganancia de peso con la temperatura. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos después del análisis mediante DRX de los residuos del análisis térmico (Tabla IV.4-V). Como se verá más adelante, la única fase identificada es la ferrita de magnesio para bajos tiempos de molienda y en las series con alta $\text{RM}_{\text{b-p}}$ para altos tiempos también, se observan los correspondientes al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

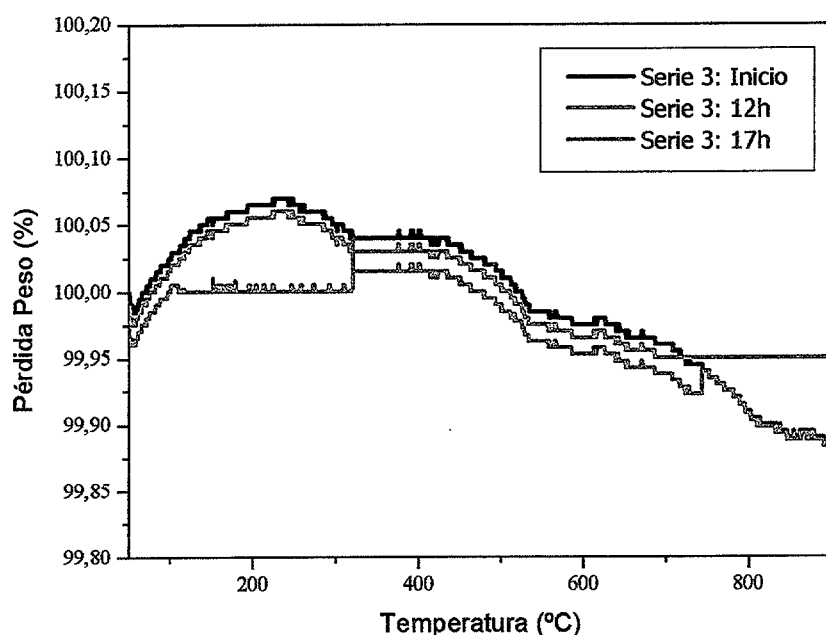


Figura IV.4-21.- Termogramas durante el proceso de molienda de MgFe_2O_4 para la Serie 3 en atmósfera de aire seco a $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

IV.4.3.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.4-4, pag. 145 se muestra el termograma de la muestra inicial de la ferrita de níquel. Para la muestra inicial no se aprecia pérdida ni ganancia de peso ($\leq 0.02\%$) durante todo el intervalo de temperatura estudiado.

En la Figura IV.4-22 y Figura IV.4-23 se muestran los termogramas en aire para muestras con diferentes tiempos de molienda correspondientes a la Serie 4 y Serie 5, respectivamente, en los cuales se ha empleado un molino centrífugo con útiles de ágata variando la $\text{RM}_{\text{b-p}}$. Se puede observar la existencia de pérdidas de peso que aumentan con el tiempo de molienda y con la $\text{RM}_{\text{b-p}}$. Para ambas series a bajos tiempos de molienda, se produce una única pérdida de peso que se inicia a temperaturas próximas a 250°C , mientras que para tiempos intermedios y altos, la pérdida de peso se inicia desde temperatura ambiente. A modo de ejemplo, para la Serie 4 la muestra correspondiente a 1h muestra una ligera pérdida de peso ($\Delta = -0.5$) a 246°C . Según avanza el proceso de molienda en las muestras se observa una mayor pérdida de peso ($\Delta = -6.0$) después de 294h. Ninguna de estas pérdidas de peso pueden ser atribuidas a NiFe_2O_4 , por lo tanto, se ha de pensar que pudieran corresponderse con la formación de alguna fase producto de la descomposición de la muestra inicial, pero debido a que los DRX son iguales a los de la muestra inicial, este producto de descomposición debería ser amorfo o estar en un porcentaje menor al detectable por la técnica. Otra posibilidad es que

pudiera ser debido al agua o CO_2 adsorbido en la superficie del polvo. En todas las muestras a $T > 700^\circ\text{C}$ no se producen más pérdidas de peso durante el proceso de molienda.

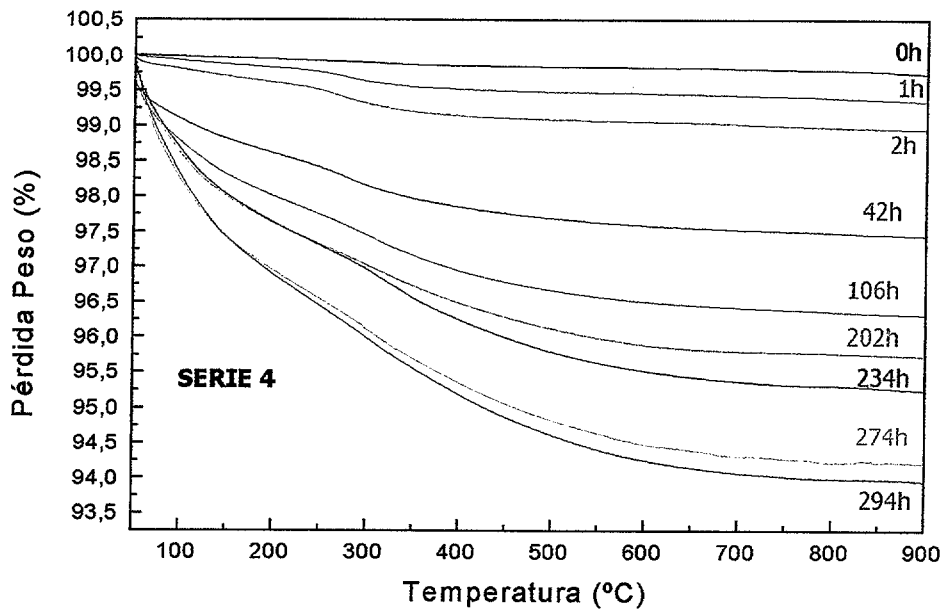


Figura IV.4-22.- Análisis TGA, en aire seco a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para la Serie 4 ($\text{RM}_{\text{b-p}}=10:1$) durante el proceso de molienda empleando un molino centrífugo con útiles de ágata.

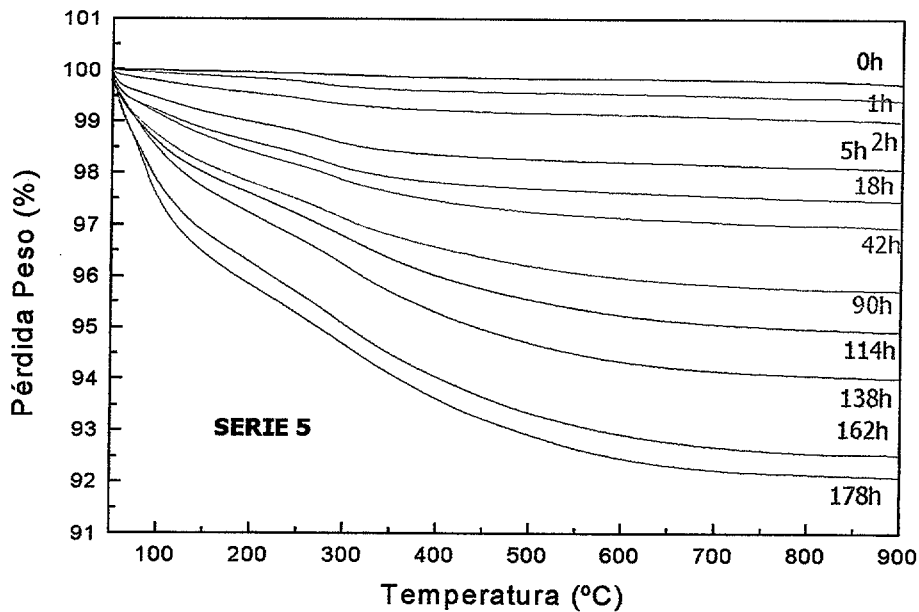


Figura IV.4-23.- Curvas ATG en atmósfera de aire seco a 10°Cmin^{-1} para la Serie 5 ($\text{RM}_{\text{b-p}}=20:1$) con diferentes tiempos de molienda, utilizando un molino centrífugo.

En la Figura IV.4-24 se presentan las curvas termogravimétricas de diferentes muestras correspondientes a la Serie 6 (molino vibratorio) durante el proceso de molienda. De forma análoga a lo que sucede en series anteriores, se observa un incremento de la pérdida de peso

según avanza el tiempo de molienda. Además, para las muestras molidas durante tiempos inferiores a 42h, es posible determinar la temperatura de inicio siendo aproximadamente de 250°C, temperatura que se mantiene constante. Para las muestras con tiempos superiores de molienda, se observa a partir de las curvas una pérdida constante desde el inicio del análisis térmico hasta alcanzar la temperatura de 600 °C, a partir de la cual, las muestras no experimentan ninguna pérdida de peso adicional.

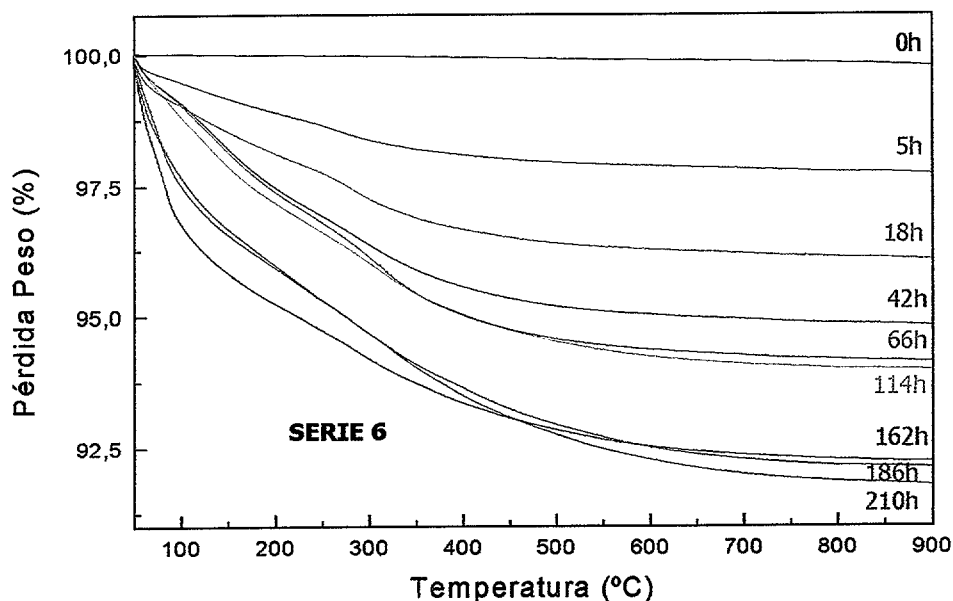


Figura IV.4-24.- Análisis termogravimétrico de las muestras molidas a diferentes tiempos correspondientes a la Serie 6 (molino vibratorio, $RM_{b-p}=4:1$).

En la Tabla IV.4-IV se resumen las pérdidas de peso en la temperatura del “onset” y la pérdida total de peso (desde temperatura ambiente hasta 700°C) calculadas a partir de las curvas termogravimétricas, para las muestras correspondientes a las Serie 4, Serie 5 y Serie 6 durante el proceso de molienda. En todas las series se observa una pérdida de peso muy suave desde temperatura ambiente, produciéndose una pérdida muy brusca de peso a partir de la temperatura del “onset”. Esta caída brusca de peso se hace más evidente para las Series con mayor RM_{b-p} y a su vez, cuanto mayor es el tiempo de molienda. Si comparamos la Serie 4 y la Serie 5, llevadas a cabo con el mismo molino y variando únicamente la RM_{b-p} , se observa una relación directa entre la pérdida de peso observada y las condiciones de molienda. Cuanto mayor es la RM_{b-p} mayor es la pérdida de peso para el mismo tiempo, y tal y como lo hemos interpretado anteriormente, más agua o CO_2 se ha adsorbido durante el proceso como consecuencia de una mayor área superficial y una mayor activación de ésta. Para la Serie 6, cuya molienda se ha realizado en un molino vibratorio de alta energía, se observan pérdidas de peso más importantes que en la Serie 4 y Serie 5 para bajos tiempos de

molienda. Además, para las muestras con $t > 42\text{h}$ es imposible determinar la temperatura de inicio de la pérdida de peso, ya que se produce la caída desde temperatura ambiente.

Tabla IV.4-IV.- Resultados del análisis termogravimétrico de la muestra de NiFe_2O_4 durante el proceso de molienda mecánica: Temperatura del “onset” de la pérdida de peso y la pérdida de peso total (%).

SERIE 4 ($\text{RM}_{\text{b-p}}=10:1$)			SERIE 5 ($\text{RM}_{\text{b-p}}=20:1$)			SERIE 6 ($\text{RM}_{\text{b-p}}=4:1$)		
TIEMPO (h)	T_{onset}	Δ_{peso} TOTAL	TIEMPO (h)	T_{onset}	Δ_{peso} TOTAL	TIEMPO (h)	T_{onset}	Δ_{peso} TOTAL
0	---	---	0	--	--	0	--	--
1	246	-0.5	1	250	-0.5	1	253	-1.0
2	230	-1.0	2	251	-0.9	2	246	-1.0
5	228	-1.4	5	256	-1.8	5	261	-2.3
26	250	-2.3	26	265	-2.7	26	270	-3.9
42	255	-2.6	42	266	-3.3	42	La pérdida continua de peso en el intervalo de 50-650°C	-5.2
50	230	-3.0	50	280	-3.5	50		-5.0
74	260	-3.5	74	290	-4.0	66		-5.9
114	295	-3.6	114	288	-5.0	74		-5.8
138	308	-4.3	138	273	-6.1	114		-6.0
154	300	-4.0	154	263	-7.2	138		-6.0
202	306	-4.3	178	---	-7.9	154		-6.4
234	312	-4.7	Fin de la Molienda			186		-7.9
294	300	-6.0				210		-8.2

IV.4.3.3 Caracterización de los Residuos mediante DRX

Los residuos del análisis termogravimétrico han sido caracterizados mediante DRX con objeto de tratar de asignar a que es debida la pérdida de peso y conocer las fases presentes, después del tratamiento térmico y antes de los experimentos termomagnetométricos.

IV.4.3.3.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.4-25 se muestran los patrones de DRX de los residuos del tratamiento termogravimétrico con diferentes tiempos de molienda (1h, 6h, 14h y 21h) para la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$). Todos los máximos presentes se corresponden con la ferrita $MgFe_2O_4$, excepto en la muestra con elevado tiempo de molienda (21h), confirmando el hecho de la no descomposición de la ferrita durante casi todo el proceso de molienda. Para la muestra de 21h, aparece el pico más intenso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para la Serie 3 ($RM_{b-p}=28:1$), la evolución es similar, pero el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aparece para la muestra del residuo de 14 horas.

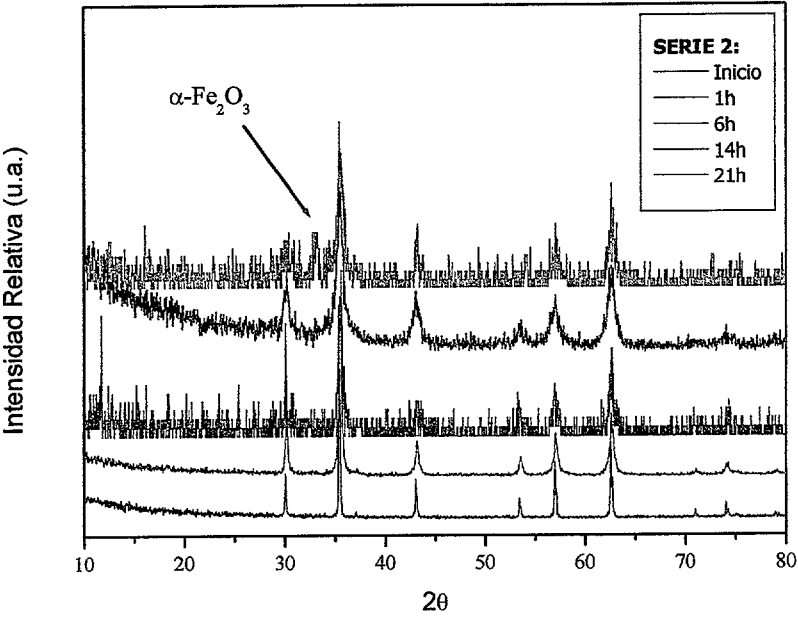


Figura IV.4-25.- Evolución de los patrones de difracción de RX de los residuos con el tiempo de molienda para la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$).

En la Tabla IV.4-V se muestran las fases identificadas mediante DRX de los residuos del análisis termogravimétrico para la Serie 2 y Serie 3. Se observa como al aumentar la RM_{b-p} el tiempo de aparición del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disminuye, indicando que el proceso de descomposición se acelera con la RM_{b-p} .

Con objeto de ver posibles recrystalizaciones como consecuencia del tratamiento térmico durante el análisis termogravimétrico, se determinaron los TDC antes y después del TG (Tabla IV.4-VI). Se puede observar que prácticamente no varían con lo que se puede concluir que el tratamiento térmico no debe afectar de manera importante a las propiedades magnéticas que se determinarán mediante termomagnetometrías.

Tabla IV.4-V.- Fases identificadas en los residuos del análisis termogravimétrico durante el proceso de molienda para la ferrita MgFe_2O_4 .

TIEMPO (h)	SERIE 2 ($\text{RM}_{b-p}=13:1$)	SERIE 3 ($\text{RM}_{b-p}=28:1$)
0	MgFe_2O_4	MgFe_2O_4
1	MgFe_2O_4	MgFe_2O_4
6	MgFe_2O_4	MgFe_2O_4
10	MgFe_2O_4	MgFe_2O_4
14	MgFe_2O_4	$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
21	$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fin del Proceso

Tabla IV.4-VI.- Comparación de los TDC antes y después del análisis termogravimétrico mediante la fórmula de Scherrer considerando todos los máximos de difracción de RX para los residuos correspondiente a la Serie 2 ($\text{RM}_{b-p}=13:1$).

Tiempo (h)	TDC (Å)- Fórmula de Scherrer	
	Antes del TG	Después del TG
1	292.1	301
6	86.1	89
20	80.2	92.9

IV.4.3.3.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.4-26 se muestran los patrones de difracción de dos residuos con diferentes tiempos (138h y 294h) de molienda correspondientes a la Serie 4. Todos los máximos de difracción se corresponden con los del NiFe_2O_4 , indicando que en las condiciones de molienda empleadas no se produce la descomposición de NiFe_2O_4 con la temperatura. Además, se puede observar que la anchura de los picos de difracción de RX no ha cambiado de forma importante, indicando que apenas se ha producido la recristalización de las muestras, de forma análoga a lo que sucede en la ferrita de magnesio. Para la Serie 5 se obtuvieron resultados análogos a los de la Serie 4.

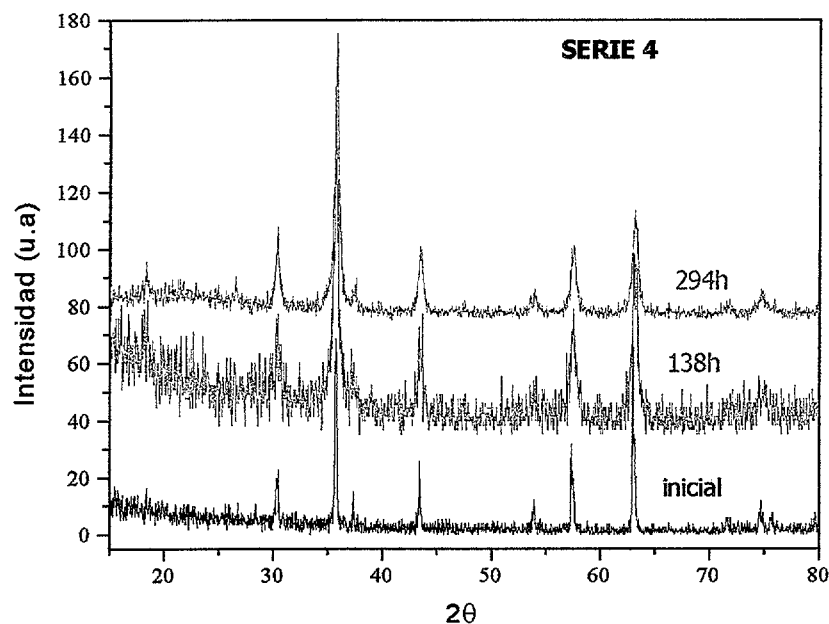


Figura IV.4-26.- Evolución de los patrones de difracción de los residuos frente al tiempo de molienda de muestras correspondientes a la Serie 4 ($RM_{b-p}=10:1$).

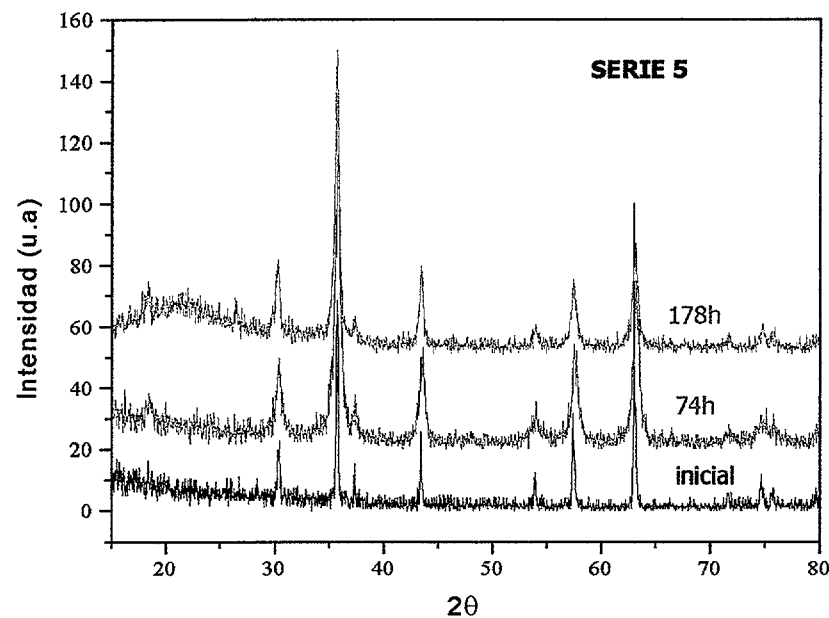


Figura IV.4-27.- Evolución de los patrones de difracción para los residuos de las muestras molidas durante 74 y 178 horas correspondientes a la Serie 5 ($RM_{b-p}=20:1$).

En el caso del molino vibratorio (Figura IV.4-28) el resultado es análogo al descrito en las series anteriores para bajos tiempos de molienda. Se puede observar como para la muestra de $t < 66h$ todos los máximos de difracción se corresponden con $NiFe_2O_4$. Para $t = 138h$, además de los correspondientes a la ferrita de níquel, aparece un nuevo máximo de difracción, en torno a 26° , que ha sido asignado al “óxido de silicio”, consecuencia de la contaminación que se produce durante el proceso de molienda, y cuya intensidad crece con el tiempo.

A la vista de los resultados obtenidos del análisis térmico y de los residuos, podemos decir que la pérdida de peso podría estar asociada a la pérdida de H_2O o CO_2 superficial, ya que no aparecen nuevos máximos de DRX asociados a productos de descomposición de la ferrita.

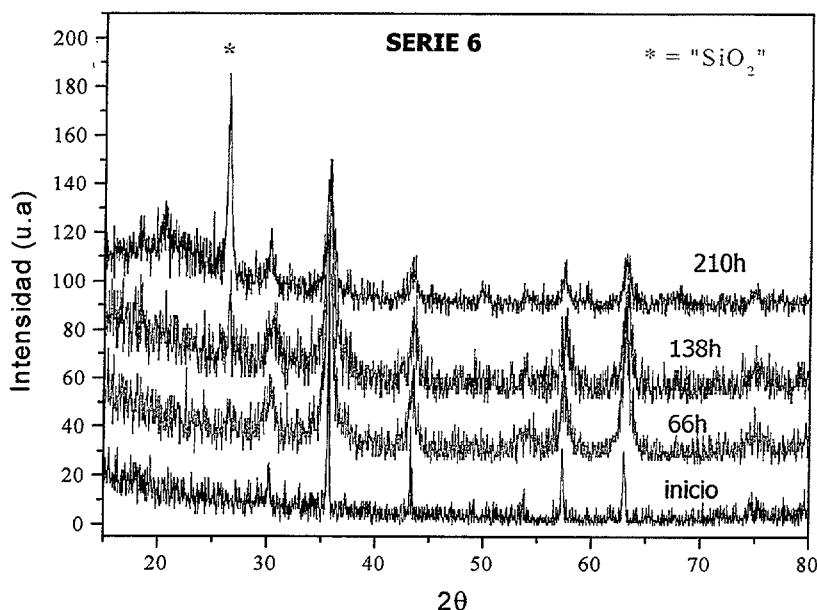


Figura IV.4-28.- Patrones de DRX de residuos correspondientes a la Serie 6 ($\text{RM}_{b-p}=4:1$) a diferentes tiempos durante el proceso de molienda. Se observa la aparición de nuevos máximos de difracción, próximo a 26° , asignado a " SiO_2 ", debido a la contaminación durante el proceso de molienda.

IV.4.4 Conclusiones Parciales

Del presente estudio mediante análisis termogravimétrico podemos afirmar:

- * Es posible el seguimiento de la reacción de formación de ambas ferritas evaluando las pérdidas de peso del hidroxicarbonato de magnesio y níquel sin reaccionar durante el proceso de mecanosíntesis.
- * La descomposición del hidroxicarbonato de magnesio y níquel se inicia a temperaturas cada vez más bajas como consecuencia de un menor tamaño de partícula.
- * Para las muestras correspondientes al proceso de mecanosíntesis de la ferrita NiFe_2O_4 a altos tiempos y a altas temperaturas se observa una ganancia de peso. Además durante todo el proceso de mecanosíntesis no se descompone, incluso a más altos tiempos que la ferrita de magnesio.

- ✱ Durante el proceso de molienda mecánica, en las muestras correspondientes a la ferrita de Mg no se producen pérdidas de peso, mientras que para la ferrita de Ni estas pérdidas aumentan con el tiempo de molienda, como consecuencia de la posible adsorción de H₂O o CO₂, o ambos, debido a la elevada energía superficial del polvo.
- ✱ No se observan recristalizaciones de los polvos molidos a diferentes tiempos durante el tratamiento termogravimétrico en el intervalo de las temperaturas estudiadas.

IV.5 Análisis Termomagnetométrico.

Temperatura de Curie

Sobre los residuos obtenidos después del análisis termogravimétrico se han registrado las curvas termomagnetométricas para determinar la temperatura de Curie, tal y como se explica en el Apartado III.2.5, pag. 66, ya que las pérdidas de peso, en este caso, están asociadas únicamente a transiciones magnéticas.

IV.5.1 Mecanosíntesis

Se han registrado las curvas termomagnetométricas (TGM) para diferentes tiempos de molienda durante los procesos de mecano-síntesis para la ferrita de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , con objeto de identificar las transiciones magnéticas del polvo. Dado que la temperatura de transición del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T_N=677^\circ\text{C}$, antiferromagnético) es muy diferente de la correspondiente al MgFe_2O_4 ($T_C=440^\circ\text{C}$) y NiFe_2O_4 ($T_C=585^\circ\text{C}$), ([164], [165] y [166]) se pretende, a partir de la detección de estas últimas, poder determinar el tiempo necesario para la formación de las fases magnéticas.

IV.5.1.1 Caracterización de los Reactivos Iniciales

En la Figura IV.5-1 se muestra la curva termomagnetométrica del óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que hemos empleado como reactivo inicial para obtener la ferrita de MgFe_2O_4 y de NiFe_2O_4 . Se ha determinado la temperatura experimental de transición magnética, T_N , resultando ser 650°C , en acuerdo con el bibliográfico de 677°C [165]. Esta ligera discrepancia puede ser debida al diferente TDC del reactivo utilizado. Hay que señalar que la pérdida de peso que registra la curva es del 1.4%, lo cual significa que cuando haya poca cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin reaccionar, la pérdida de peso debida a su transición magnética podría quedar enmascarada o incluso no ser detectada. Se observa una ligerísima ganancia de peso a temperatura inferior y muy próxima a la Néel, que podría ser atribuida al carácter antiferromagnético del óxido de hierro.

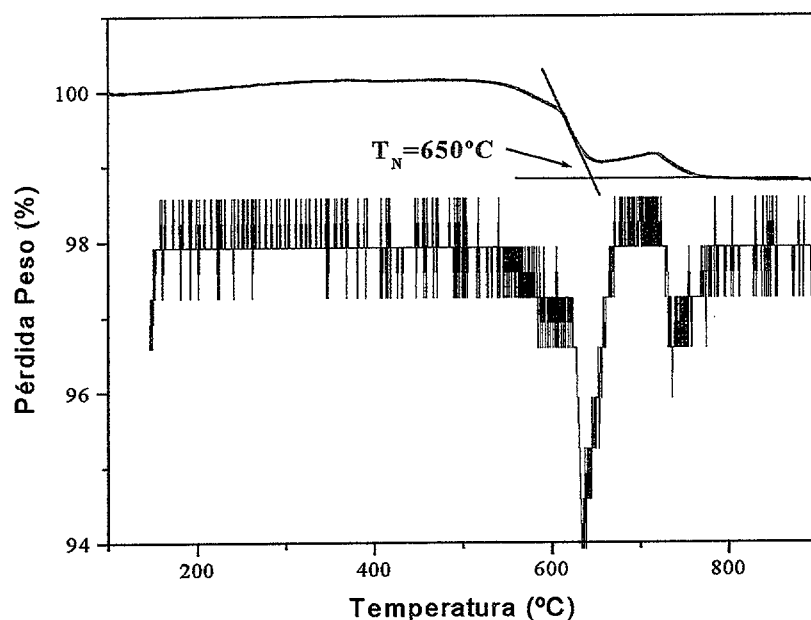


Figura IV.5-1.- Termomagnetograma del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ inicial en aire seco a 10°Cmin^{-1} . Se muestra la derivada de la curva termomagnetométrica a partir de la cual se ha determinado la temperatura de Néel, resultando ser 650°C .

IV.5.1.2 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.5-2 se muestra la evolución de las curvas termomagnetométricas durante el proceso de mecano-síntesis correspondiente a la Serie A2 (Tabla III.1-II, pag. 55). A bajos tiempos de molienda todas se registraron desde temperatura ambiente hasta 700°C , para poder detectar las transiciones correspondientes y determinar las temperaturas de las fases magnéticas presentes, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y MgFe_2O_4 . Lo primero que hay que destacar es que para bajos tiempos de molienda se observa una pérdida de peso entre $200\text{-}370^\circ\text{C}$ asociada a una transición magnética a 355°C . Como no se detecta la transición del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ el resto se hizo hasta 500°C . Esta transición puede relacionarse con la presencia de ferrita de magnesio, cuyo valor reportado suele ser de $400\text{-}440^\circ\text{C}$ [148]. El hecho de que presenta un valor mucho más bajo no es de extrañar teniendo en cuenta que es sensible al método de preparación ([152], [155]). Para las muestras $24 \leq t \leq 161$ horas, en las curvas TGM se observa un aumento de peso, a bajas temperaturas, $T < 300^\circ\text{C}$, que es cada vez mayor con el tiempo de molienda. A $T > 300^\circ\text{C}$ se produce una brusca pérdida de peso, que coincide con la temperatura de transición de MgFe_2O_4 . Para las muestras con altos tiempos de proceso ($t > 161\text{h}$) únicamente se observa una caída muy suave desde temperaturas próximas a 150°C , la cual se hace más brusca cerca de los 275°C . A partir de 350°C no se registra ninguna pérdida.

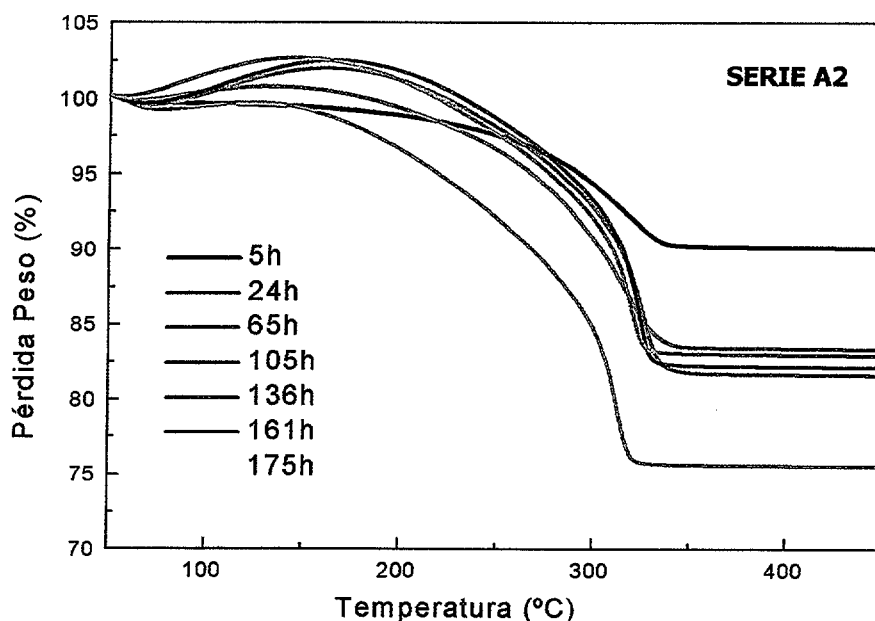


Figura IV.5-2.- Evolución de las curvas termomagnetométricas durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A2, llevada a cabo en molino centrífugo, con una $RM_{b-p}=30:1$ en aire seco a $10^{\circ}Cmin^{-1}$ con bolas y contenedor de acero inoxidable.

Para la Serie A3 (Figura IV.5-3) y Serie A4 (Figura IV.5-4), el comportamiento de las curvas termomagnetométricas es similar al descrito para la Serie A2. Se observa, tanto en la serie A3 y A4 como se producen ganancias de peso en la zona de baja temperatura a más bajos tiempos de molienda, por ejemplo, ya se produce ganancia de peso para la Serie A3 después de 22 h y para la Serie A4 después de 18 h. Esto significa que existe una relación entre el tiempo necesario para observar la ganancia de peso y la RM_{b-p} durante los procesos de mecano-síntesis. Respecto a la Serie A3, para tiempos intermedios el aumento de peso registrado es mayor con el tiempo; para después disminuir y finalmente, después de 145 h (final), prácticamente ya no se produce aumento de peso. Similar comportamiento puede observarse para la Serie A4. La pérdida de peso brusca que se observa en el intervalo de 300-400°C, tanto para la Serie A3 y A4 se corresponde con la transición magnética de las fases magnéticas presentes durante el experimento.

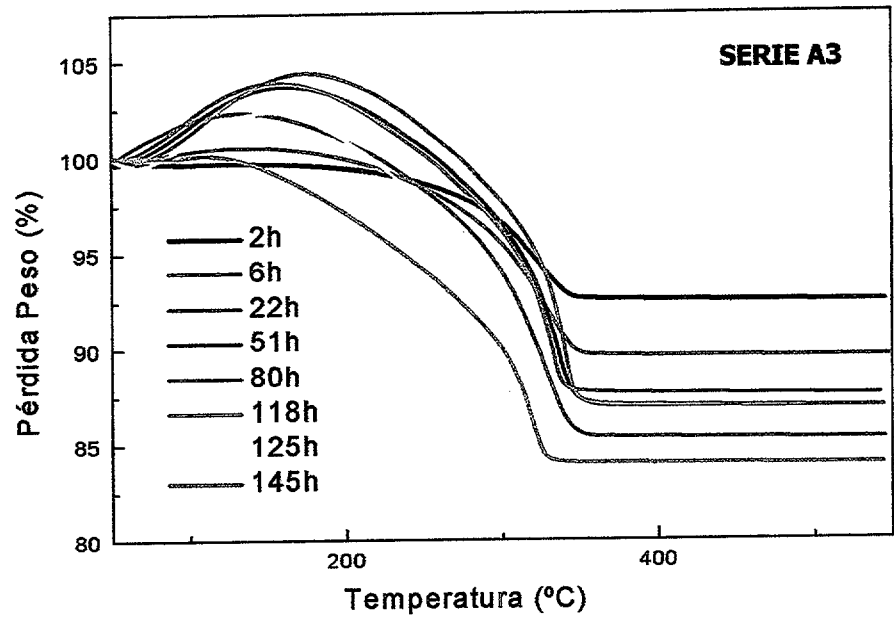


Figura IV.5-3.- Evolución de las curvas termomagnetométricas para la Serie A3, realizada con un Molino Centrífugo, con una $RM_{b,p}=40:1$ en aire seco a $10^{\circ}Cmin^{-1}$, con contenedor y bolas de acero inoxidable.

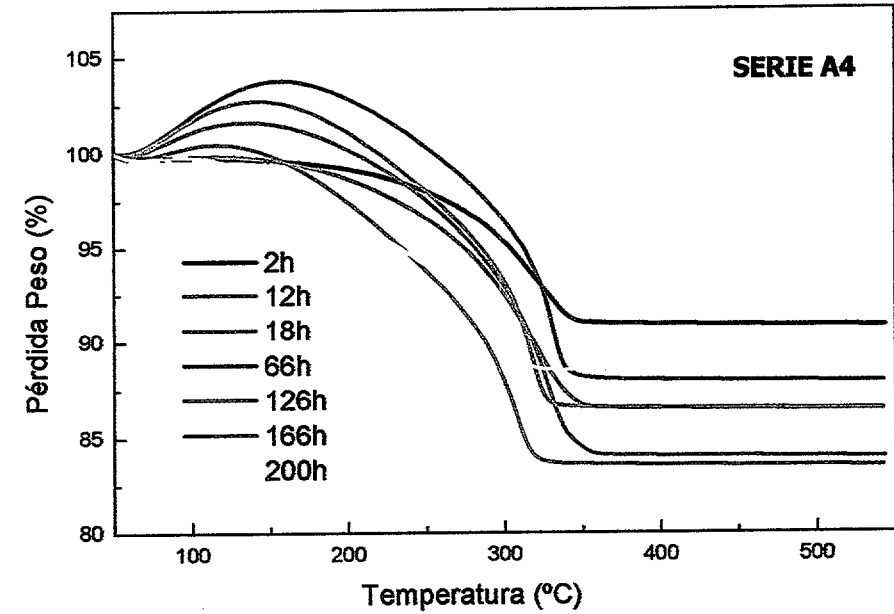


Figura IV.5-4.- Evolución de las curvas termomagnetométricas para la Serie A4, realizada con Molino Centrífugo con una $RM_{b,p}=50:1$ durante el proceso de mecano-síntesis de $MgFe_2O_4$ en aire seco, a una velocidad de $10^{\circ}Cmin^{-1}$, con contenedor y bolas de acero inoxidable.

En la Tabla IV.5-I se muestra la evolución de la temperatura de transición magnética determinada a partir de las curvas termomagnetométricas durante el proceso de mecano-síntesis de $MgFe_2O_4$ para la Serie A2, A3 y A4. Se observa como en todas las series, la temperatura de transición magnética es próxima a $350^{\circ}C$ a bajos tiempos de molienda. Según aumenta el tiempo de mecano-síntesis se observa una disminución de la temperatura de

transición, siendo más acusada en los procesos con mayores RM_{b-p} . La disminución de la temperatura de Curie con el tiempo de mecano-síntesis está relacionada con la disminución del TDC que se produce en $MgFe_2O_4$ durante el proceso de mecano-síntesis, ya que se observa que a mayores RM_{b-p} , mayor es la disminución de la temperatura de transición. Hay que señalar que esta técnica detecta la formación de ferrita de magnesio antes que mediante DRX, ya que se observa una pérdida de peso a una temperatura próxima a la correspondiente a la de Curie de la ferrita $MgFe_2O_4$, pero tiene el inconveniente de que no registra la pérdida de peso correspondiente al $\alpha-Fe_2O_3$ que todavía no ha reaccionado. Es interesante volver a resaltar el hecho de que a muy bajos tiempos de molienda, ya se detecta la presencia de ferrita lo que significa, que el tratamiento térmico previo al termomagnetométrico de las muestras “activadas” es suficiente para la formación de ferritas.

Tabla IV.5-I.- Evolución de la temperatura de transición magnética durante el proceso de mecano-síntesis de la ferrita de $MgFe_2O_4$ realizado en un molino centrífugo donde se ha variado la RM_{b-p} (Tabla III.1-II, pag. 55).

SERIE A2		SERIE A3		SERIE A4	
Tiempo Mecanosíntesis (h)	Temperatura Transición (°C)	Tiempo Mecanosíntesis (h)	Temperatura Transición (°C)	Tiempo Mecanosíntesis (h)	Temperatura Transición (°C)
0,5	356	0,5	354	0,5	351
5	354	6	351	4	347
10	352	10	350	12	346
24	353	22	349	24	345
37	353	36	349	38	345
46	353	45	349	52	345
64	353	61	349	66	343
85	351	94	347	80	341
105	347	118	343	106	337
117	345	125	339	126	331
134	340	131	336	139	325
162	334	145	331	166	322
176	332	FIN DEL PROCESO		179	321
FIN DEL PROCESO				189	321
				200	321
				FIN DEL PROCESO	

Si relacionamos estos hechos para la Serie A3 con las fases identificadas mediante DRX de los residuos (Figura IV.4-15, pag.157), podemos decir que mediante las curvas TGM se detecta la presencia de ferrita de Mg después de 2h, mientras que mediante DRX la aparición de reflexiones características de MgFe_2O_4 no ocurre hasta 80 h. Además, si comparamos las curvas TGM para tiempos inferiores y superiores a 80 h no se evidencian cambios en las curvas. Esto significa que es posible la detección de fases magnéticas, mediante el análisis termomagnetométrico, en pequeñas proporciones en procesos de síntesis en los cuales tanto los reactivos como las fases finales se amorfizan. En los diagramas de DRX de los residuos (Tabla IV.4-I, pag. 159) no aparecen los máximos de difracción correspondientes a los óxidos de cromo y níquel, lo cual impide afirmar de forma rotunda que las ganancias de peso a bajas temperaturas estuvieran relacionadas con la oxidación de los iones Fe, Cr y Ni provenientes de los útiles de molienda, ya que pudieran estar amorfizados o en una proporción inferior a la detectable mediante esta técnica.

Con objeto de ver la influencia del material del contenedor y bolas hemos realizado las curvas TGM de los experimentos con bolas y contenedor de ágata. En la Figura IV.5-5 se muestran las curvas termomagnetométricas para la serie A5, realizado en un molino vibratorio con útiles de molienda de ágata. A diferencia de las series anteriores, realizadas con bolas y vasija de acero inoxidable, no se observa ninguna ganancia de peso durante todo el proceso de mecanosíntesis. A bajos tiempos de mecanosíntesis, $t < 75\text{h}$, se aprecia también una pérdida de peso brusca a temperatura próxima a $340\text{ }^\circ\text{C}$, que está relacionada con la temperatura de transición magnética de la ferrita de magnesio. De forma análoga a las series anteriores la temperatura de transición experimenta un ligero cambio durante el proceso de mecanosíntesis aumentando desde $336\text{ }^\circ\text{C}$ para 7h hasta $360\text{ }^\circ\text{C}$ después de 75h (Tabla IV.5-II). Este comportamiento es contrario al observado para las series que han empleado útiles de acero inoxidable, en el que se observa una disminución de la temperatura de Curie. El hecho del aumento de la temperatura de transición magnética durante el proceso de mecanosíntesis pudiera estar relacionado con la presencia de SiO_2 debida a la contaminación [150]. En la ferrita de litio se ha estudiado los efectos de la adición de determinados óxidos no magnéticos sobre propiedades como la densidad, la temperatura de Curie, la magnetización a saturación, permeabilidad inicial, etc. Para esa ferrita en particular dependiendo del óxido añadido se observan aumentos o disminuciones de la T_C .

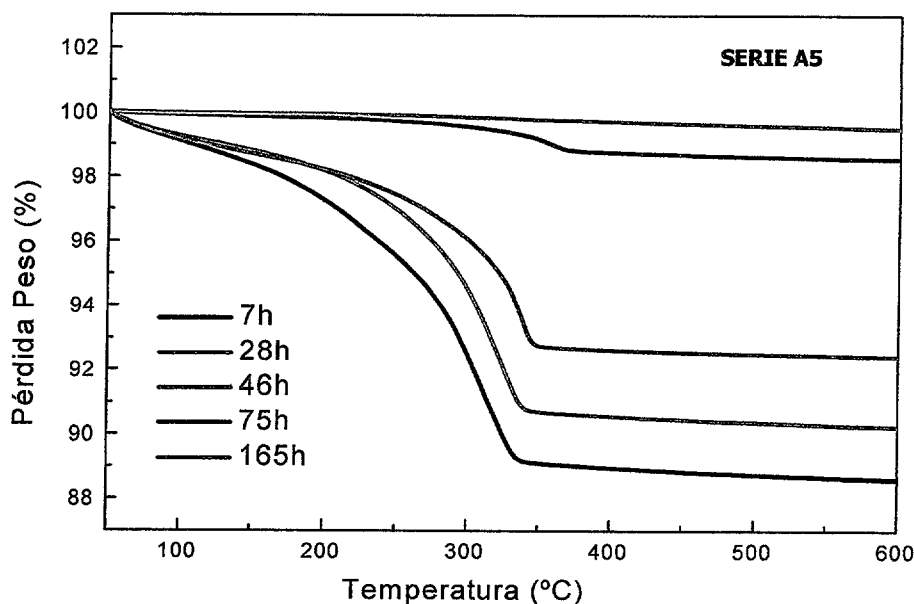


Figura IV.5-5.- Evolución de las curvas termomagnetométricas durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A5 llevado a cabo en el molino vibratorio con contenedor y bolas de ágata con una $RM_{b-p}=4:1$.

Tabla IV.5-II.- Evolución de la temperatura de transición durante el proceso de mecano-síntesis de $MgFe_2O_4$ para la Serie A5.

Tiempo (h)	7	28	46	75	103	165
T. Transición (°C)	336	340	345	360	---	---

Para tiempos superiores a 75h, la muestra pierde propiedades magnéticas (menor atracción por el imán) registrándose una leve pérdida de peso y continua desde temperatura ambiente como se puede observar en la muestra de 165h, la cual no experimenta ninguna ganancia o pérdida durante todo el intervalo de temperatura. Esto estaría relacionado con el hecho de que se estuviera descomponiendo la ferrita de magnesio o que la presencia de ciertas cantidades de sílice [150], debidas a la contaminación, amortiguaran las propiedades magnéticas de la $MgFe_2O_4$. En los patrones de DRX de los residuos a bajos tiempos sólo se observan máximos de difracción correspondientes al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y a altos tiempos, además se observan os correspondientes al SiO_2 y $MgFe_2O_4$, por lo que no podemos asegurar que la ferrita de magnesio se esté descomponiendo. Comportamientos similares se observan para la Serie Mer11 en la que también se ha utilizado molino vibratorio con diferente RM_{b-p} .

Si relacionamos estos hechos con los observados mediante DRX (Figura-Anexo- VIII.2-10, pag 299), no aparece ningún máximo de difracción característico de $MgFe_2O_4$ durante las 165

h, sólo se identifican los correspondientes a la sílice. En cambio, mediante las curvas TGM (Figura IV.5-5), ya se detecta la presencia de fase magnética después de 7h. Para la muestra de 165h no se observa ninguna transición magnética estando en desacuerdo con los datos de DRX de los residuos, que identifica la mezcla siguiente de fases: MgFe_2O_4 , SiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

IV.5.1.3 Ferrita de Níquel

A continuación se exponen los resultados de los análisis termomagnetométricos durante el proceso de mecano-síntesis para la ferrita NiFe_2O_4 . Durante el análisis termomagnetométrico se han realizado dos pasadas, ambas en el intervalo de temperaturas de 50 a 750°C en atmósfera de aire seco y a una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹. La segunda se lleva a cabo después del enfriamiento lento desde 750°C bajo el efecto del imán hasta temperatura ambiente. Se han realizado dos pasadas para evaluar la influencia de sucesivos tratamientos térmicos sobre el polvo de ferrita de níquel. Se han estudiado las curvas termomagnetométricas a distintos tiempos para las Series A7, A6, A8, A9, A12 y A15 (Tabla III.1-III, pag. 55).

En las Figura IV.5-6, Figura IV.5-7 y Figura IV.5-8 se muestran las curvas termomagnetométricas de las Series A7, A6 y A8 que se han llevado a cabo utilizando un molino centrífugo (vasija y bolas de acero inoxidable variando la RM_{b-p} desde 30:1 hasta 50:1, respectivamente). La forma de las curvas es similar para las tres series durante el proceso de mecano-síntesis tanto en la primera como en la segunda pasada con el imán.

Particularizando para la Serie A7, se observa en la Figura IV.5-6 diferentes comportamientos en las curvas dependiendo si es primera o segunda pasada. En la curva TGM correspondiente a la 1ª pasada, desde temperatura ambiente se produce un aumento de peso, más importante a mayores tiempos de proceso, excepto para la muestra inicial, para que a temperaturas próximas a 575°C se produzca una brusca pérdida de peso. Esta caída de peso, en todas las muestras con distintos tiempos, está relacionada con la temperatura de transición magnética de la ferrita de níquel y presenta un valor ligeramente superior al reportado bibliográficamente ([148]). Por el contrario, durante la 2ª pasada, para todas las muestras incluso la inicial, se produce una suave pérdida de peso desde temperatura ambiente, para que en las proximidades de 525 °C se inicie una caída brusca de peso. En la muestra correspondiente a los reactivos de partida, sólo debería observarse la transición correspondiente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y no la asociada al NiFe_2O_4 , pero debido a la reacción que tiene

correspondiente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y no la asociada al NiFe_2O_4 , pero debido a la reacción que tiene lugar por efecto de la temperatura durante el análisis termogravimétrico previo, en la mezcla se ha formado cierta pequeña cantidad de NiFe_2O_4 , no detectable por DRX, pero si se detecta su transición magnética. La temperatura de transición, determinada a partir de la primera pasada, es 613°C , que es superior a la bibliográfica de 585°C . Esta variación es debida a la influencia que ejerce el método de síntesis sobre las propiedades finales de los materiales ferrimagnéticos [155]. Para el resto de muestras se observa una ganancia de peso a temperaturas inferiores pero muy próximas a la temperatura de transición. El incremento de peso observado a bajas temperaturas ocurre a temperaturas que disminuyen con el tiempo de mecano-síntesis, lo mismo que sucede con la temperatura de Curie. Superada esta temperatura, la muestra experimenta una brusca pérdida de peso, consecuencia del carácter ferrimagnético, hasta alcanzar una temperatura en que ya no se registra ninguna pérdida de peso, debido al carácter paramagnético que presenta.

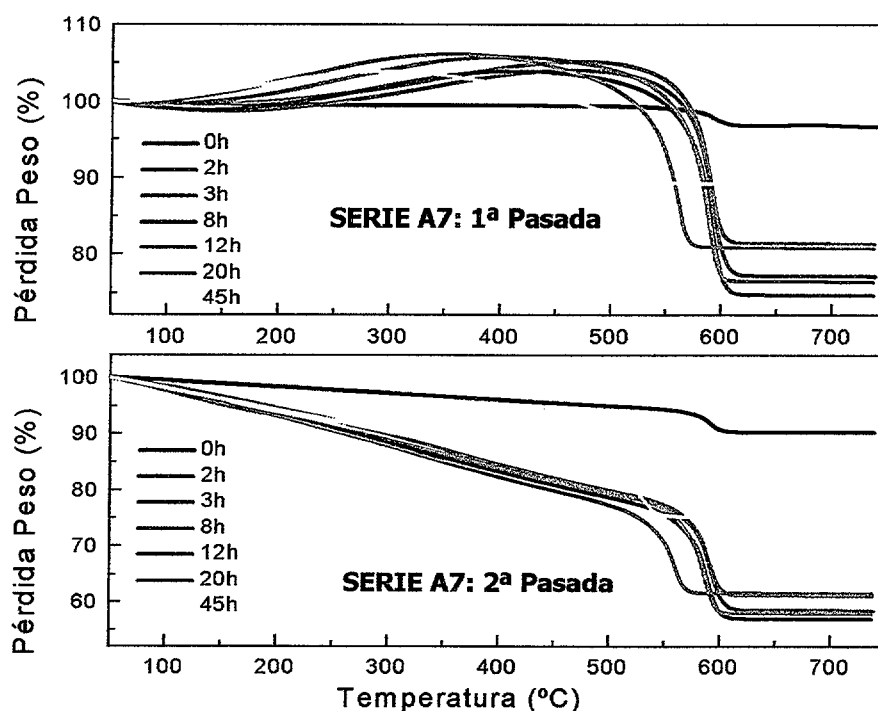


Figura IV.5-6.- Análisis TGM para la Serie A7, realizado en molino centrífugo con $\text{RM}_{b,p}=30:1$.

El aumento de interacción magnética que sucede con las muestras sometidas al proceso de mecano-síntesis pudiera ser debido:

- * al carácter antiferromagnético del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, observándose un aumento de la atracción magnética de la muestra debida a la suma de las atracciones de las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NiFe_2O_4 , aunque esto significaría que deberíamos detectar la transición magnética correspondiente al óxido,

- * a la oxidación de los iones Fe, Ni y Cr provenientes de la contaminación durante el proceso de mecanosíntesis debida al contenedor y bolas de acero inoxidable, o
- * al efecto Hopkinson ([182], [183]), observado en ferritas con estructura espinela cuando se alcanzan TDC en la escala nanométrica. Este efecto no puede ser confirmado durante los procesos de mecanosíntesis, ya que los diagramas de DRX necesarios para evaluar el TDC cuentan con una pequeña relación intensidad/ruido.
- * a la suma de todos los efectos citados anteriormente.

Como consecuencia de que no se observa un aumento apreciable de la ganancia de peso con el tiempo, el aumento de la atracción magnética en principio no debe ser achacado a la oxidación de los iones. Probablemente el aumento sea debido a la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y al efecto Hopkinson. Además se observa que, para tiempos mayores, los máximos de peso ocurren a temperaturas más bajas, lo cual puede estar relacionado con el hecho de que durante el proceso de mecanosíntesis se disminuye el TDC del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, disminuyendo los dominios magnéticos, necesitándose temperaturas más bajas para alinear los dominios y entonces aumentar la interacción magnética. No obstante según este criterio, el aumento de peso debería disminuir con el tiempo de mecanosíntesis, ya que disminuye la cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin reaccionar.

Es importante destacar que una vez finalizada la primera pasada, se enfría la muestra lentamente hasta alcanzar la temperatura de inicio (50°C) bajo el efecto del imán permanente. Entonces se inicia el calentamiento hasta 750°C. En todas las curvas, incluida la muestra inicial, se observa una pérdida gradual prácticamente lineal desde 50°C, terminando en una caída brusca correspondiente a la pérdida de las propiedades magnéticas. En esta segunda pasada no se produce ningún aumento de peso como consecuencia de un aumento de las interacciones magnéticas, como ocurría en la 1ª pasada, debido probablemente a que los dominios magnéticos durante el enfriamiento en presencia del imán permanecen orientados en una cierta dirección.

Si se observan las curvas TGM para las muestras a diferentes tiempos de proceso correspondientes a la serie A6 (Figura IV.5-7) y A8 (Figura IV.5-8), los resultados que se obtienen son análogos a los obtenidos en la Serie A7. En ambas series se observa la transición correspondiente al NiFe_2O_4 para la muestra inicial como consecuencia del tratamiento térmico al que se han sometido las muestras. Para tiempos mayores, inicialmente

se observa una ganancia de peso, durante la primera pasada, mientras que durante la segunda pasada se registra una caída suave desde temperatura inicial.

Se ha determinado la temperatura de transición magnética para la primera y segunda pasada de todas las Series estudiadas y se muestra en la Tabla IV.5-III. Se observa que prácticamente no existe ninguna diferencia entre las temperaturas de Curie de la primera y segunda pasada para la Serie A7 y A8, mientras que para la Serie A6 las diferencias son mayores. El efecto de la diferente RM_{b-p} sobre la T_C es prácticamente despreciable aunque hay una tendencia de descenso suave al aumentar la RM_{b-p} que debe estar en consonancia con la evolución del TDC.

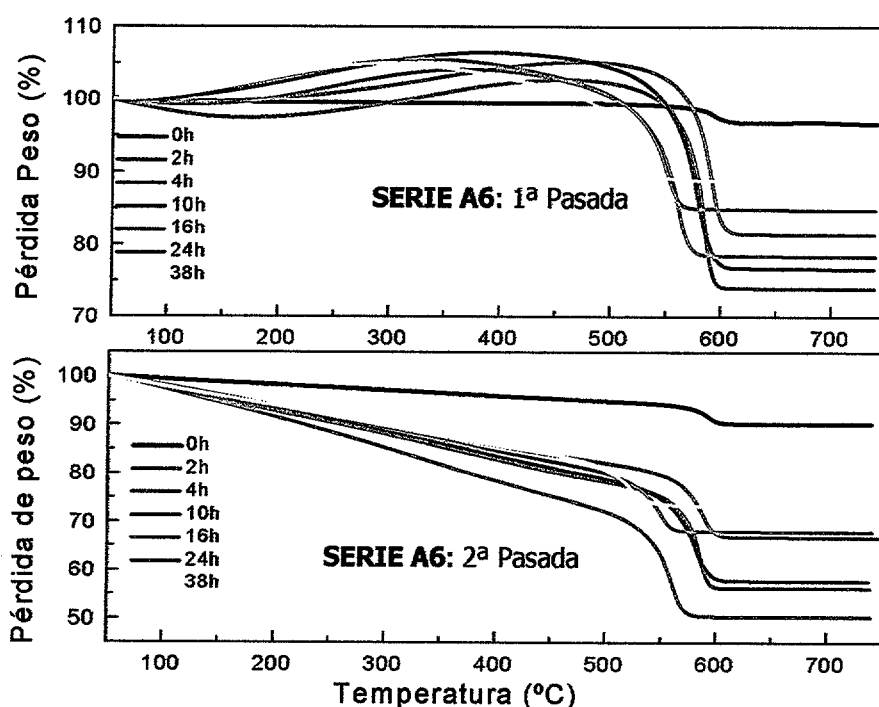


Figura IV.5-7.- Curvas TGM para la Serie A6, realizado en molino centrífugo con $RM_{b-p}=40:1$.

También se ha estudiado el efecto del diámetro de bolas en la variación de la temperatura de transición magnética. Dicho estudio se presenta en la Figura IV.5-9 donde se muestra la evolución de las curvas TGM con el tiempo utilizando un molino centrífugo con bolas de 20mm con una $RM_{b-p}=40:1$. Se puede observar que no existen diferencias en cuanto a la forma de las curvas TGM, observándose aumentos en la atracción magnética a temperaturas inferiores y próximas a la de T_C , aumentando ésta con el tiempo de la misma manera que se ha descrito en las Series con bolas de $\phi=10\text{mm}$. Similar comportamiento se observa cuando se utiliza una RM_{b-p} de 30:1.



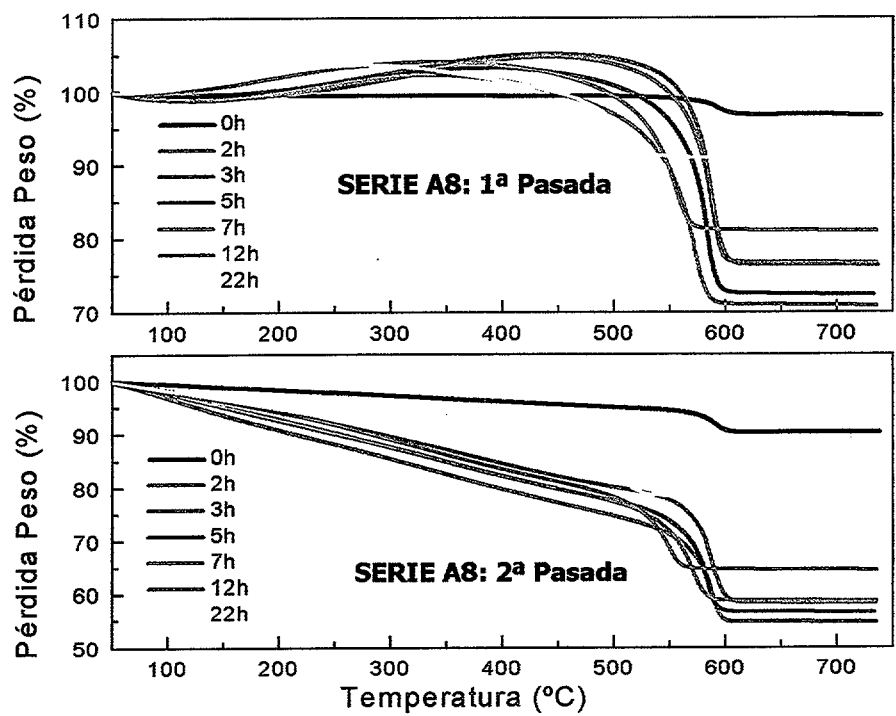


Figura IV.5-8.- Curvas TGM para la Serie A8, realizado en molino centrífugo con $RM_{b-p}=50:1$.

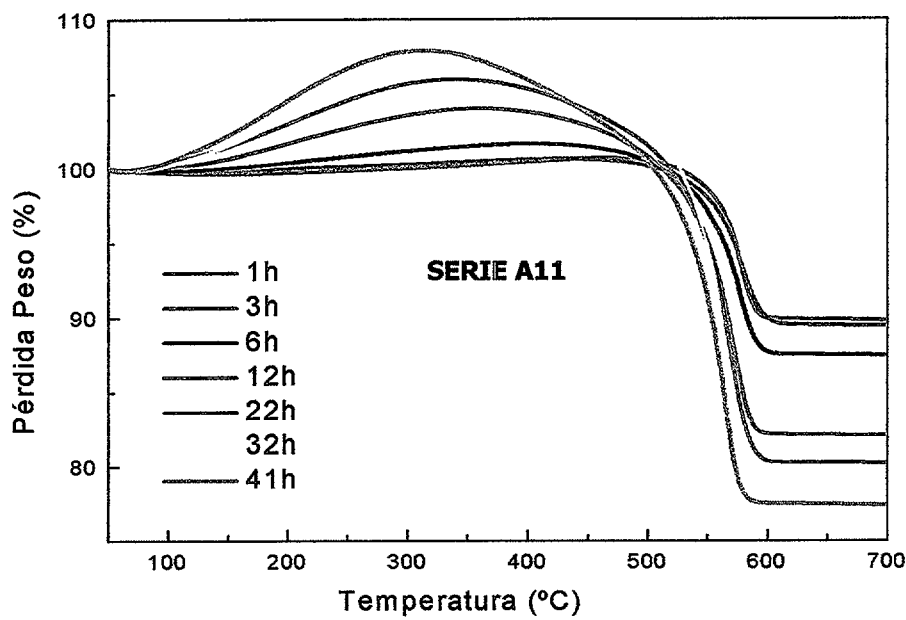


Figura IV.5-9.- Curvas termomagnetométricas para la Serie A11 correspondientes a $NiFe_2O_4$ realizada en molino centrífugo con una $RM_{b-p}=40:1$ con bolas de acero inoxidable de 20 mm.

Tabla IV.5-III.- Variación de la temperatura de transición magnética durante el proceso de mecano-síntesis, para la Serie A7, A6 y A8, realizado con molino centrífugo con vasija y bolas de acero inoxidable, al modificar la RM_{b-p}

Tiempo (h)	Serie A7 (RM _{b-p} =30:1)		Tiempo (h)	Serie A6 (RM _{b-p} =40:1)		Tiempo (h)	Serie A8 (RM _{b-p} =50:1)	
	T _c (°C)	T _c (°C)		T _c (°C)	T _c (°C)		T _c (°C)	T _c (°C)
	1ª Pasada	2ª Pasada		1ª Pasada	2ª Pasada		1ª Pasada	2ª Pasada
0	613	609	0	613	613	0	611	611
2	613	610	2	611	581	2	609	608
3	612	610	4	610	581	3	609	611
8	611	606	6	608	576	5	606	605
12	607	600	12	580	564	7	595	593
20	581	592	20	574	545	12	579	572
25	579	580	24	569	538	22	537	537
37	559	559	30	559	526	Final Proceso Mecanosíntesis		
45	554	553	38	548	507			
Final Proceso Mecanosíntesis			Final Proceso Mecanosíntesis					

En la Figura IV.5-10 se resume el efecto del diámetro de bolas y la variación de la T_C para diferentes series donde la $RM_{b-p}=40:1$ se mantiene constante. Se observa una disminución prácticamente lineal y muy acusada de la T_C con el tiempo para la Serie A6 ($\phi=10\text{mm}$) y para la Serie A16 ($\phi=5\text{mm}$). Por el contrario, para la Series A11, con $\phi=20\text{mm}$, la temperatura de transición no experimenta una disminución importante excepto en la primera hora de proceso.

En las Figura IV.5-11 y Figura IV.5-12 se muestra la evolución de las curvas TGM durante los procesos realizados con un molino vibratorio, con contenedor y bolas de ágata, empleando una $RM_{b-p}=4:1$ y $16:1$. Para estas series también se han realizado dos análisis sucesivos (1ª y 2ª pasada), y se ha evaluado si se producían cambios en la temperatura de Curie durante sucesivos calentamientos.

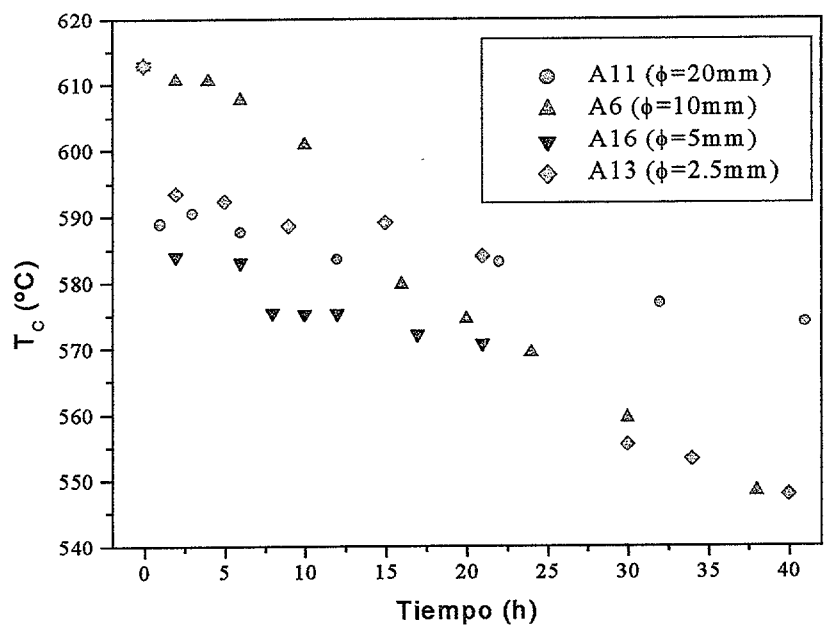


Figura IV.5-10.- Evolución de la Temperatura de Transición Magnética para NiFe_2O_4 durante el proceso de mecano-síntesis, manteniendo constante la $\text{RM}_{b-p}=40:1$, al variar el diámetro de las bolas utilizando un molino centrífugo.

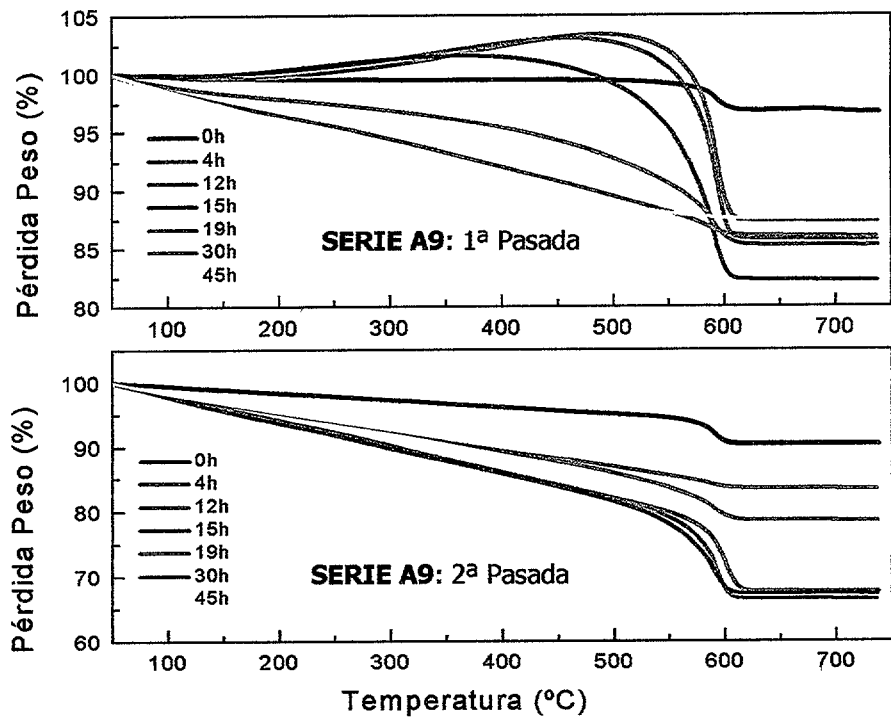


Figura IV.5-11.- Curvas TGM durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A9, empleando un molino vibratorio con contenedor y bolas de ágata de 10 mm.

En todas las series y para la 1ª Pasada, la muestra experimenta ganancias de peso a bajas temperaturas que disminuyen con el tiempo y, posteriormente a más alta temperatura se produce una brusca pérdida de peso que está relacionada con la temperatura de transición

magnética del NiFe_2O_4 . A diferencia de lo que sucedía en los procesos realizados en molino centrífugo con bolas de acero inoxidable, a tiempos intermedios y altos, la muestra no experimenta ninguna ganancia de peso. Así por ejemplo a partir de 19, 16 y 13 horas para las series A9, A12 y A15, respectivamente no se detecta ganancia de peso. Y estos tiempos corresponden con la aparición del pico más intenso del SiO_2 en los DRX para las diferentes series. Este fenómeno podría estar relacionado con la presencia de SiO_2 [150] proveniente de la contaminación, ya que a partir de los diagramas de DRX coincide que para la Serie A9 a 19h (Figura-Anexo- VIII.2-8) aparece el pico más intenso de la Sílice, lo mismo que para la Serie A12 (Figura-Anexo- VIII.2-14) y Serie A15 (Figura-Anexo- VIII.2-9).

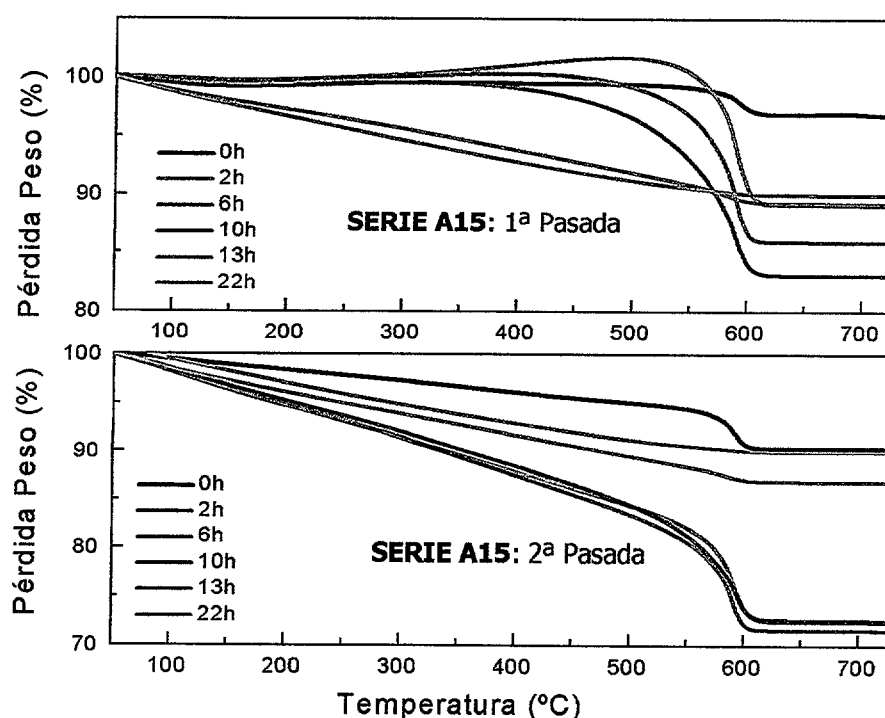


Figura IV.5-12.- Curvas TGM de la Serie A15 durante el proceso de mecano-síntesis.

La evolución de las curvas TGM obtenidas durante la segunda pasada son muy similares para las tres series. Se observa siempre una disminución de la alineación magnética del polvo desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura en la que se produce una caída brusca. Esta caída brusca es más acusada para muestras con tiempos de molienda bajos, observándose como para la muestra de $t=45\text{h}$, $t=36\text{h}$ y $t=22\text{h}$, de las series A9, A12 y A15, respectivamente, se produce una pérdida gradual, siendo imposible determinar la temperatura de transición magnética.

En la Tabla IV.5-IV se muestran las temperaturas de Curie obtenidas a partir de las curvas termomagnetométricas de la primera y segunda pasada. Se observa como los valores de T_C determinados a partir de la segunda pasada del análisis termomagnetométrico, son en las tres series inferiores respecto a los obtenidos en la primera pasada, y se observa una ligera influencia con la RM_{b-p} ya que para la Serie A15 la disminución es mayor.

Tabla IV.5-IV.- Influencia en la temperatura de Curie (°C) durante el proceso de mecanosíntesis, realizado en un molino vibratorio con contenedor y bolas de ágata, para la formación de $NiFe_2O_4$ al modificar la RM_{b-p} =4:1, 8:1 y 16:1, Serie A9, Serie A12 y Serie A15, respectivamente.

Serie A9			Serie A12			Serie A15		
Tiempo	T_C (°C)		Tiempo	T_C (°C)		Tiempo	T_C (°C)	
(h)	1ª Pasada	2ª Pasada	(h)	1ª Pasada	2ª Pasada	(h)	1ª Pasada	2ª Pasada
0	613	609	0	613	609	0	613	609
2	618	610	2	614	586	2	616	587
4	614	610	4	612	586	5	613	584
6	613	606	8	615	579	10	616	584
10	614	600	13	613	576	13	617	576
15	615	592	16	612	570	19	615	561
19	614	580	23	610	571	22	613	---
21	615	559	30	608	566	Final Proceso Mecanosíntesis		
45	613	---	36	608	---			
Final Proceso Mecanosíntesis			Final Proceso Mecanosíntesis					

IV.5.1.4 Conclusiones Parciales

Los hechos más relevantes obtenidos del análisis termomagnetométrico aplicado al estudio de muestras preparadas mediante reacciones de mecanosíntesis se pueden resumir en:

- ⊗ Mediante las curvas TGM podemos detectar la presencia de materiales ferrimagnéticos con estructura espinela, mientras que no es válida para la identificación de antiferrimagnéticos con baja magnetización como el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- ⊗ Mediante las curvas TGM podemos calcular temperaturas de transición magnéticas de $MgFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$, y de otras fases interacciones magnéticas relativamente intensas.
- ⊗ Mediante las curvas TGM podemos evaluar las modificaciones que se producen en las T_C como consecuencia del proceso de molienda.

- ⊗ Se puede estudiar la influencia de las condiciones experimentales durante el proceso de síntesis, observándose claras diferencias en función del material de las bolas y contenedor.
- ⊗ Los sucesivos tratamientos térmicos, hasta 700 °C, no producen cambios en la Temperatura de Curie, lo que implica que no haya reacciones de orden-desorden en la ferrita de níquel, es decir, que se mantuviera la distribución catiónica.
- ⊗ Respecto a la ferrita de magnesio, las variaciones en la T_C durante el proceso de mecanosíntesis es contrario dependiendo del material de los útiles de molienda, ya que cuando es de acero inoxidable se producen disminuciones, mientras que cuando se emplea ágata hay suaves incrementos.
- ⊗ Para la ferrita de níquel independientemente del material empleado se observan disminuciones en la temperatura de transición magnética, siendo algo más suaves cuando se emplea ágata para las bolas y contenedor.
- ⊗ En ambas ferritas, existe una relación entre la disminución de la temperatura de transición y la RM_{b-p} empleada.

IV.5.2 Molienda Mecánica

En este apartado se presenta el estudio magnético de las muestras de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 que han sido sometidas a un proceso de molienda mecánica.

IV.5.2.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.5-13 se presenta el análisis térmico y termomagnetométrico de la muestra cristalina inicial de la ferrita de magnesio. En la curva TG, se observa que no existe pérdida apreciable de peso, mientras que en la curva TGM se observa pérdida gradual desde temperatura ambiente hasta 330 donde se produce una brusca caída. El valor de la T_C determinado a partir del “offset” resultó ser de 399 °C.

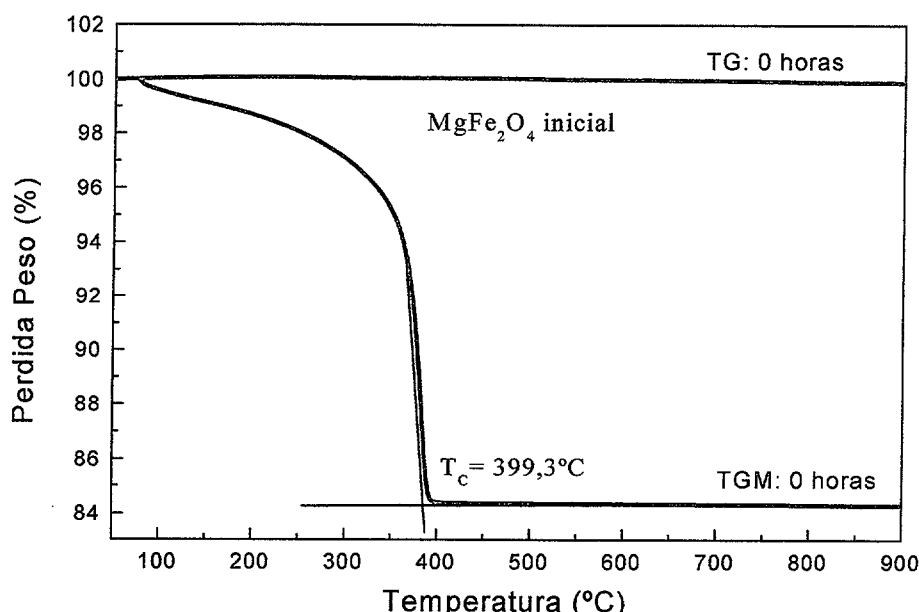


Figura IV.5-13.- Termograma y termomagnetograma de la muestra policristalina con tamaño de partícula micrométrico de MgFe_2O_4 . A partir del “offset” se ha determinado la $T_C= 399.3^\circ\text{C}$.

En la Figura IV.5-14 se muestra la evolución de las curvas termomagnetométricas en el intervalo de temperaturas 50-600°C de la Serie 2 con el tiempo. Se observa que, en general, la pérdida de peso asociada a la transición magnética.

Por otro lado, ya que para tiempos prolongados de molienda aparecen picos de difracción correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, consecuencia de la descomposición de la ferrita de magnesio, se pretendió identificar esta fase, cuya temperatura de transición magnética está entre 675-710

°C ([164] y [165]). Sin embargo no se ha detectado ninguna pérdida de peso adicional a la del MgFe_2O_4 para la Serie 2 durante el análisis termomagnetométrico, probablemente debido a que la cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es tan baja que no es capaz de ser detectada mediante esta técnica.

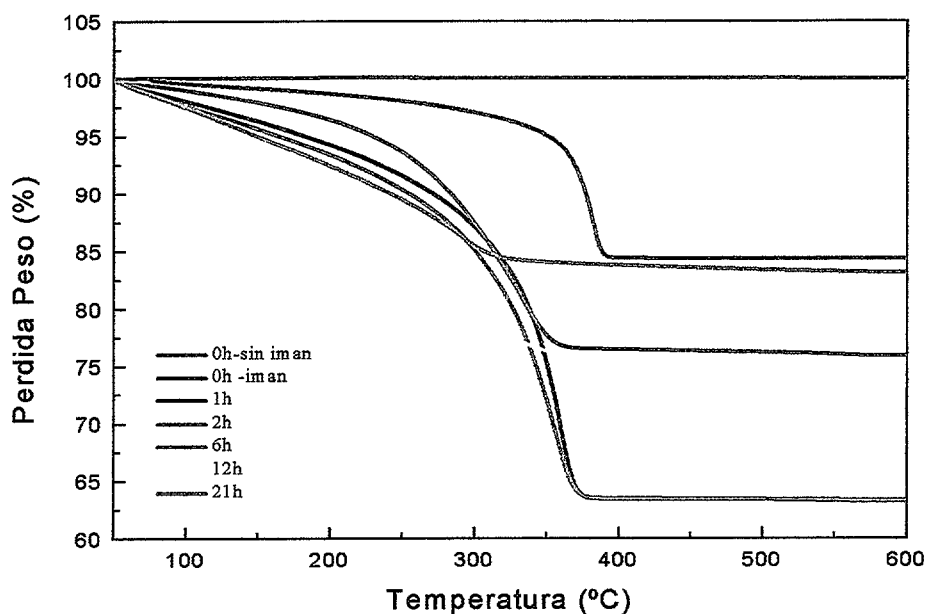


Figura IV.5-14.- Evolución de las curvas termomagnetométricas para la Serie 2 durante el proceso de molienda.

En la Figura IV.5-15 se muestran los termomagnetogramas de la Serie 3 durante el proceso de molienda. Los resultados son análogos a los de la Serie 2. Para bajos tiempos de molienda hay una pérdida brusca de temperatura a partir de 300 °C asociada a la T_C , que se suaviza a medida que el tiempo de molienda aumenta. Este hecho dificulta la determinación de la temperatura de Curie para altos tiempos de molienda. Para la muestra amorfizada durante 17 horas (Figura IV.5-16) correspondiente a la Serie 3 se pueden distinguir dos pérdidas de peso correspondiente a dos transiciones magnéticas, la primera, más brusca, a partir de 100°C hasta 410 °C para luego mantenerse constante el peso, y una segunda mucho mas débil que ocurre a 656 °C. La primera transición se puede relacionar con la temperatura de Curie de la ferrita MgFe_2O_4 , mientras que la segunda se relaciona con la existencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T_C \approx 675$ °C). Esta temperatura es inferior a la encontrada en la bibliografía [148], posiblemente debido al tamaño nanométrico del óxido. La detección de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en la muestra de 17h, está de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de DRX, en que aparece la reflexión de éste (Figura IV.2-5, pag. 97).

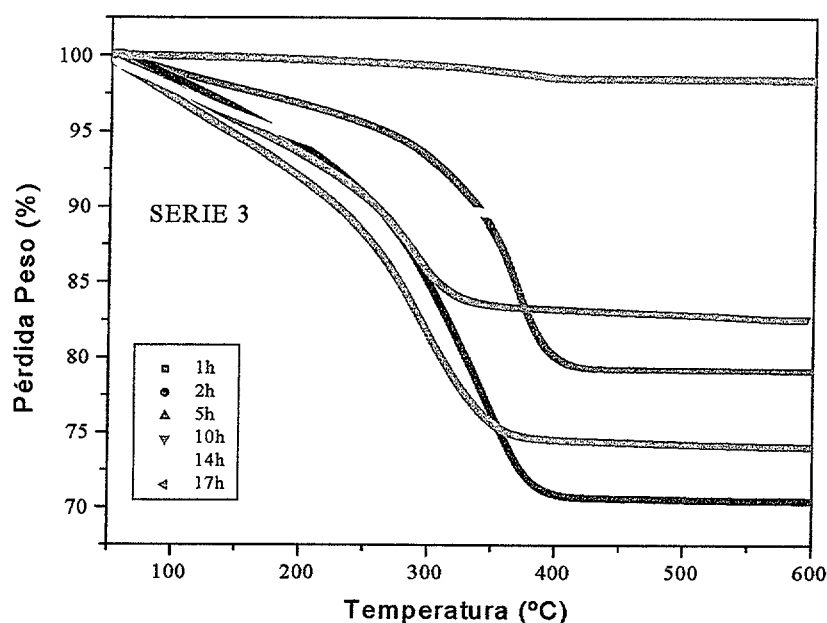


Figura IV.5-15.- Evolución de los termomagnetogramas, a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmósfera de aire seco, para la Serie 3 con el tiempo.

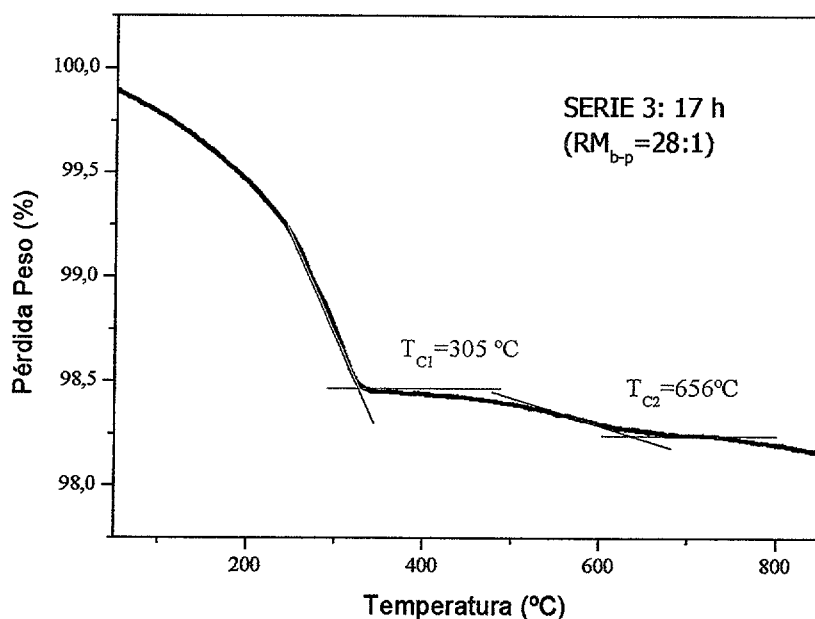


Figura IV.5-16.- Curva TGM de la muestra de 17 horas correspondiente a la Serie 3. Se observan dos transiciones magnéticas a 305 y 656 °C, correspondientes a MgFe_2O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente.

En la Tabla IV.5-V se muestran las temperaturas de Curie obtenidas a partir de los termomagnetogramas para la Serie 2 a diferentes tiempos de molienda. Para la muestra inicial de MgFe_2O_4 con partículas dentro de la escala micrométrica, la temperatura de Curie coincide con la reportada (400-440°C) [148]. Sin embargo, Joshi y col. obtuvieron una T_C de 360°C [149], debido al grado de inversión de la estructura espinela de

(Mg_{0.25}Fe_{0.75})(Mg_{0.75}Fe_{1.25})O₄. En nuestras muestras molidas se observa como se produce una disminución de la T_C con el tiempo.

En la Tabla IV.5-VI se muestra la evolución de la temperatura de Curie para la Serie 3 durante la molienda, hasta 17 horas se observa una disminución de la temperatura, para luego producirse una brusco aumento hasta alcanzar valores próximos a los iniciales de 405 °C. Si comparamos la evolución de la temperatura de Curie de la serie 2 y 3 observamos una disminución más acusada cuando más severas son las condiciones experimentales del proceso de molienda para los mismos tiempos, excepto para la muestra final de 17 horas.

Esta variación es debida a la relación existente entre la temperatura de transición y el tamaño de partícula, tal y como han descrito autores en trabajos realizados sobre ferritas con la misma estructura [151]. Para la muestra final de 17h deben darse otros factores que impliquen ese aumento anómalo de la temperatura de transición.

Tabla IV.5-V.- Temperatura de transición magnética (T_C) para la muestras correspondientes a la Serie 2 (RM_{b-p}=13:1) a diferentes tiempos de molienda.

Tiempo Molienda (h)	0	1	2	6	12	17	21
Temperatura Curie (°C)	399	388	371	347	337	327	324

Tabla IV.5-VI.- Temperatura de Curie (°C) para la ferrita MgFe₂O₄ de las muestras de la Serie 3 (RM_{b-p}=28:1) durante el proceso de molienda.

Tiempo Molienda (h)	0	1	2	5	10	14	17
Temperatura Curie (°C)	399	375	362	336	314	317	305 y 656

IV.5.2.1.1 Relación de la Temperatura de Curie con el TDC

En los procesos de molienda de la ferrita de magnesio bajo distintas condiciones (Parte Experimental: Apartado III.1.2.1) se ha evaluado la posible relación entre la temperatura de transición magnética y el TDC, evaluado a partir de la F-S considerando todos los máximos de difracción.

En la Figura IV.5-17 se muestra la variación de la Temperatura de Curie, en °C con el TDC en Å para la Serie 2 y Serie 3. Se observa como la temperatura inicial coincide con la bibliográfica, 400 °C cuando la muestra presenta un TDC de 100 nm. Disminuciones en el TDC implican disminuciones en la T_C , observándose fuertes caídas para $TDC < 40$ nm. La T_C final para ambas series es próxima a 317°C para 14 horas en el caso de la Serie 3, inferior a la alcanzada en el caso de la Serie 2 de 327 °C para 17 horas, con inferior RM_{b-p} . Las dos series muestran un comportamiento similar con el TDC, observándose que relación con la temperatura de transición magnética.

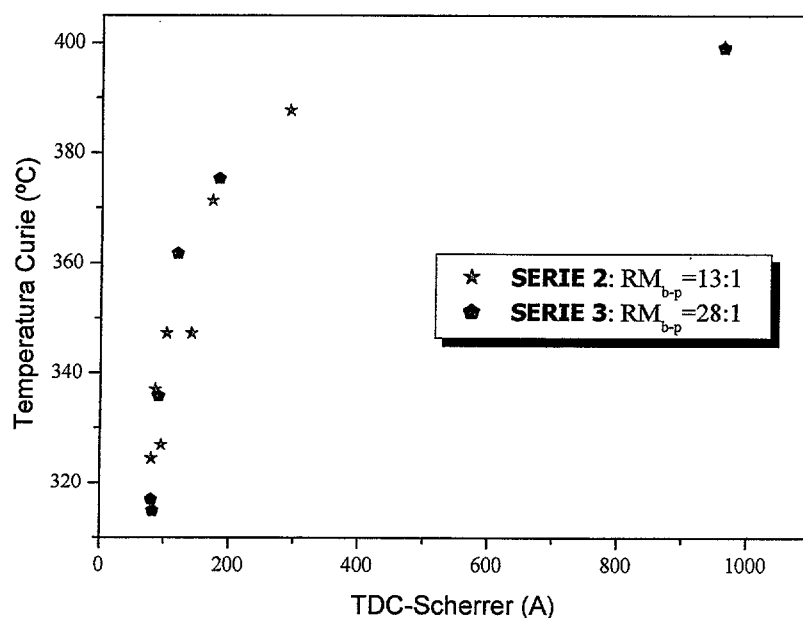


Figura IV.5-17.- Evolución de la Temperatura de Transición, para la ferrita $MgFe_2O_4$ molida bajo diferentes RM_{b-p} , con el TDC, calculado mediante la F- S considerando todos los máximos de difracción.

IV.5.2.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.5-18 se muestra la evolución de las curvas termomagnetométricas con el tiempo de las muestras de la Serie 4 durante el proceso de molienda. Se observa como la forma de las curvas termomagnetométricas varía durante el proceso de molienda. Para las muestras con $t < 170$ h de molienda se produce inicialmente una ganancia de peso siempre inferior al 10% y a temperaturas inferiores de 500 °C. Esta ganancia de peso, es máxima para la muestra molida durante 18 horas. Para las muestras correspondientes a altos tiempos ($t > 170$ h) de molienda, ya no se observa ganancia de peso a bajas temperaturas y la pérdida de peso, se produce de forma gradual, en principio, desde temperatura ambiente hasta 500 °C, a partir de la cual se produce una pérdida más brusca asociada a la temperatura de Curie.

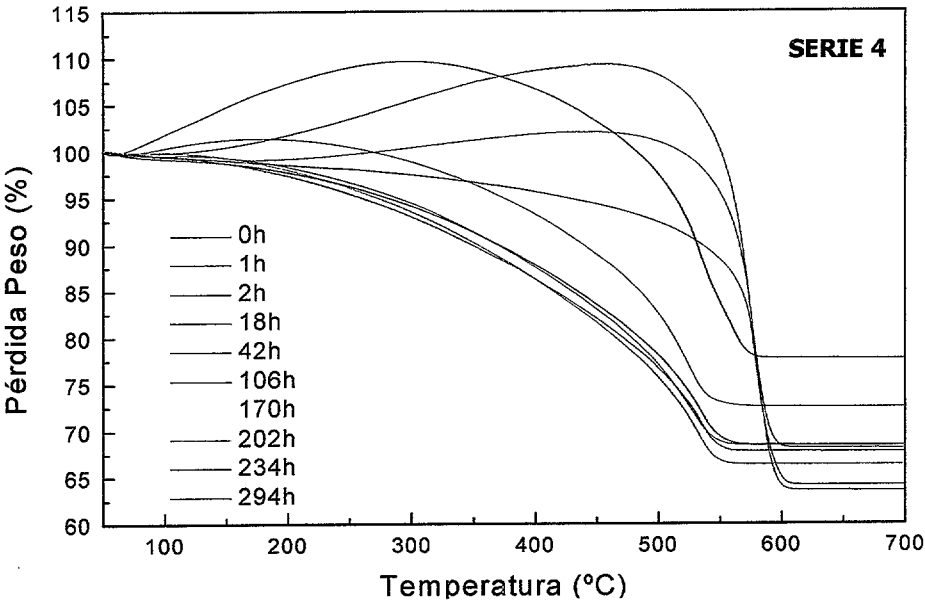


Figura IV.5-18.- Evolución de las curvas termomagnetométricas de la Serie 4 ($RM_{b-p}=20:1$) durante todo el proceso de molienda.

Las curvas termomagnetométricas de las muestras correspondientes a la Serie 5 durante el proceso de molienda, se muestran en la Figura IV.5-19. Se puede observar como únicamente para las muestras molidas durante tiempos menores de 18 h, se produce una ganancia de peso, próxima al 13%, a temperaturas más bajas que las de la transición magnética (350-500 °C). La ganancia de peso aumenta con el tiempo hasta 18h, para luego no producirse más. Además hay un desplazamiento del máximo hacia temperaturas inferiores. Para las muestras con $t > 18h$, se produce una pérdida gradual de peso desde temperatura ambiente, lo mismo que sucedía con las muestras a altos tiempos de molienda de la Serie 4.

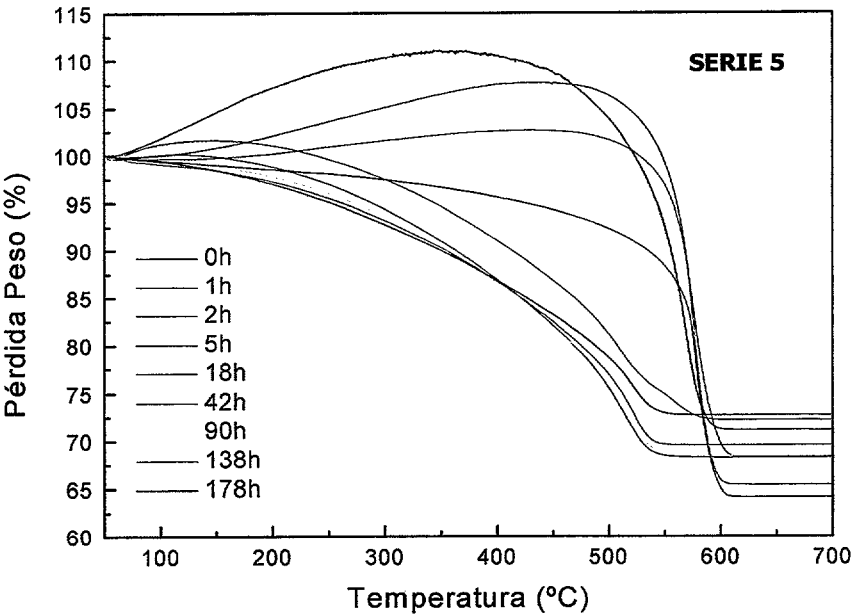


Figura IV.5-19.- Análisis TGM de la Serie 5 ($RM_{b-p}=20:1$) durante el proceso de molienda.

En el caso de la Serie 6 (Figura IV.5-20) el comportamiento es análogo, aunque en este caso la molienda se ha realizado con un molino vibratorio. Se observa como, para las muestras de bajos tiempos de molienda ($t < 18\text{h}$), se produce una primera ganancia de peso, siendo máxima para la muestra de 5 h. Para las muestras correspondientes a $t > 42\text{h}$, la pérdida de peso se produce desde temperatura ambiente, teniendo un comportamiento prácticamente lineal. No se observa nada anormal en la curva termomagnetométrica de la muestra de 138h respecto a la muestra de 114h y a la de 162h, aunque es a este tiempo, cuando mediante la técnica de DRX, se ha detectado la presencia de SiO_2 , consecuencia de la contaminación.

Cuando una muestra ferrimagnética es calentada bajo un campo magnético externo hay dos razones para el cambio de la magnetización, el primero es una disminución espontánea de la magnetización de cada partícula que ocasiona una disminución de la magnetización de la muestra y, el segundo, una disminución, al mismo tiempo, de la anisotropía magnetocristalina (direcciones preferenciales de orientación magnética). El segundo efecto produce un aumento de la magnetización. Estos efectos competitivos tienen como resultado la aparición de un máximo a una temperatura donde el segundo efecto comienza a ser dominante. .

El aumento de la magnetización a temperaturas inferiores a la T_C en las tres series evaluadas en esta memoria para muestras con bajos e intermedios tiempos de molienda, se ha observado también en partículas nanoestructurales de NiFe_2O_4 preparadas por el método de los citratos [181]. Este aumento es explicado en base al efecto Hopkinson, ([182], [183]), el cual se observa en dominios únicos nanocristalinos, donde el tamaño de partículas ni es tan pequeño para ser supermagnético, ni tan grande como para ser de naturaleza multidominios.

El hecho de que sólo haya aumento de la magnetización, debida al efecto Hopkinson, está de acuerdo con los resultados obtenidos al evaluar la variación del tamaño de dominio cristalino con el tiempo de molienda. En ambas series, el TDC experimenta un ligero y constante aumento desde tiempos intermedios, que es la razón de la desaparición del efecto Hopkinson.

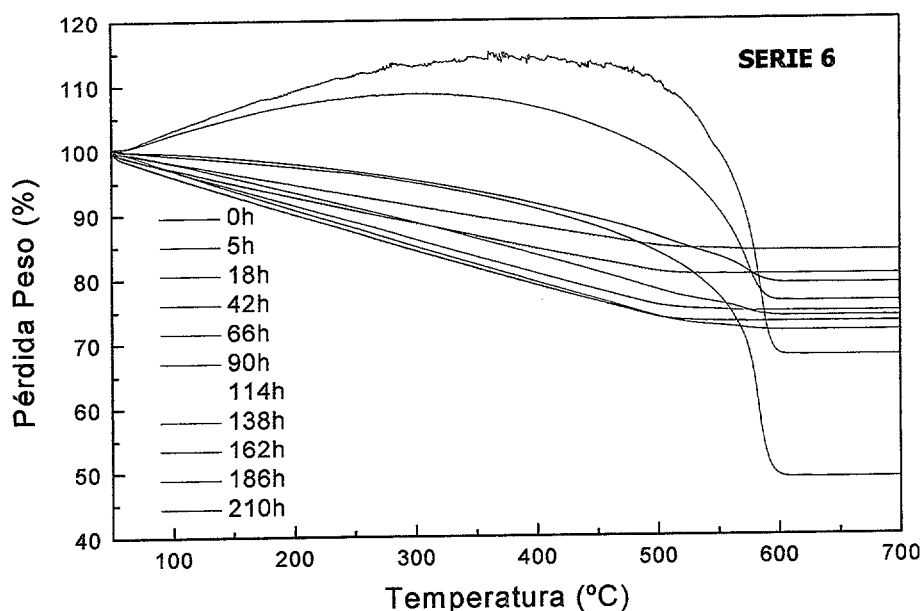


Figura IV.5-20.- Evolución de las curvas termomagnetométricas correspondientes a la Serie 6 durante el proceso de molienda.

La Figura IV.5-21 muestra la evolución de la temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$) frente al tiempo de molienda para la Serie 4, Serie 5 y Serie 6. Los valores iniciales de las Temperaturas de transición calculadas (591°C) coinciden con los valores bibliográficos (585°C), para las tres series. Las Serie 4 y Serie 5 que han sido molidas en un molino centrífugo pero con diferente $\text{RM}_{\text{p-b}}$, vemos que la Serie 4 experimenta una rápida disminución de la temperatura de transición (538.5°C) para las muestras molidas para $t < 50\text{h}$, para luego mantenerse prácticamente constante en un valor de 548°C . En el caso de la Serie 5, la temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$) experimenta una brusca disminución a bajos tiempos ($t < 30\text{h}$), para alcanzar un valor constante próximo a 536°C que se mantiene constante hasta el final del proceso. De tal forma que se puede decir que mayores $\text{RM}_{\text{b-p}}$ (molienda más energética) implican que la disminución de la T_{C} se produzca a tiempos de molienda menores. En los dos casos, las primeras horas de molienda son las más determinantes y en las que se produce la disminución más rápida de la temperatura de transición. Para tiempos mayores la temperatura de Curie se estabiliza.

Variaciones de la temperatura de transición han sido explicadas en base a dos causas, cambios en la distribución catiónica y el tamaño finito de partícula. Disminuciones en la temperaturas de Curie implican cambios en la distribución catiónica, ya que el Ni^{2+} pasa a ocupar posiciones tetraédricas, mientras que el efecto de tamaño finito origina una reducción del tamaño de grano [175]. Las partículas pequeñas tienen una fracción importante de átomos en su superficie y su interacción de intercambio es menos intensa ya que hay una menor

coordinación y por lo tanto, una menor T_C en comparación con la del interior de los átomos. Esto implicaría disminuciones de T_C con el tiempo [142]. En partículas de $MnFe_2O_4$ (con estructura espinela normal) se han evaluado las propiedades magnéticas en función del tamaño de partícula [174] observándose disminuciones en la temperatura de transición, consecuencia del efecto superficial de las partículas de escala nanométrica.

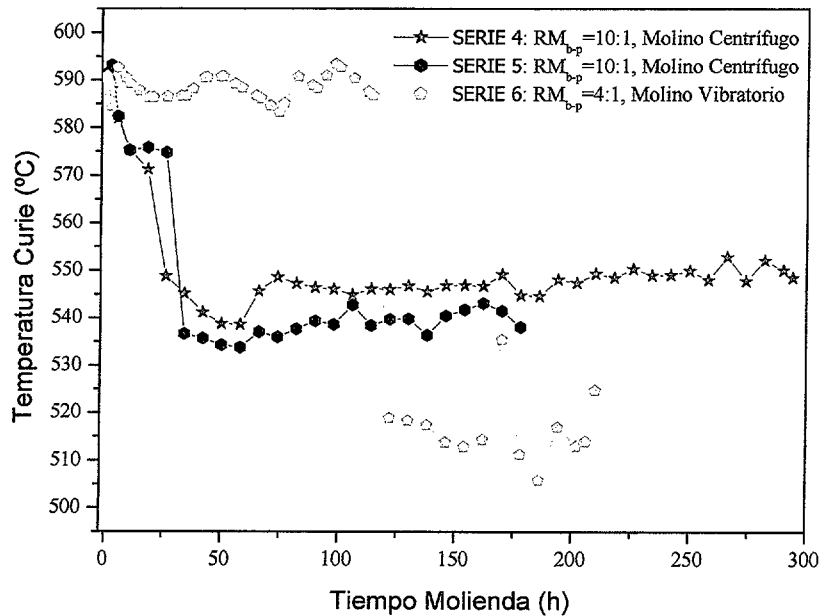


Figura IV.5-21.- Evolución de la Temperatura de Curie ($^{\circ}C$) con el tiempo de molienda para las Series con diferente molino y RM_{b-p} .

La variación de la temperatura de Curie durante el proceso de molienda para la Serie 6 (con bolas y vasija de ágata y empleando molino vibratorio) se muestra en la Figura IV.5-21. Se puede observar un comportamiento totalmente diferente respecto a las series molidas en un molino centrífugo. La temperatura de Curie ($590^{\circ}C$) se mantiene prácticamente constante hasta 120 horas, para luego disminuir bruscamente ($520^{\circ}C$), y mantenerse constante hasta el final del proceso. Esta caída brusca de la temperatura de Curie podría estar relacionada con la detección de óxido de silicio, a 138h mediante DRX, es decir, la presencia de SiO_2 [150] en una cantidad próxima al 5% atómico. Es interesante cuando se utiliza un molino vibratorio, no se modifica la temperatura de Curie, hasta la aparición del óxido de silicio, procedente de los útiles de molienda.

IV.5.2.2.1 Relación de la Temperatura de Curie con el TDC

En los procesos de molienda de la ferrita de níquel bajo distintas condiciones experimentales de molienda (Parte Experimental: Tabla III.1-V) se ha evaluado la posible relación entre la temperatura de transición magnética y el TDC, evaluado a partir de la F-S, considerando todos los máximos de difracción.

Se ha estudiado la existencia de una posible relación entre el TDC y la temperatura de transición magnética de la ferrita de níquel para las tres Series (4, 5 y 6) molidas con diferentes molinos y bajo dos condiciones diferentes de RM_{b-p} (Tabla III.1-V, pag. 58).

En la Figura IV.5-22 se muestra, la variación de la Temperatura de Curie con el TDC de la Serie 4 y Serie 5, estimado mediante la fórmula de Scherrer considerando todos los máximos de difracción después del ajuste del perfil de difracción. En ambas series, la temperatura de transición de la muestra inicial es superior a la bibliográfica, igualándose al alcanzar TDC próximos a 20 nm. Además se puede observar en ambas series como, al disminuir el TDC de manera brusca (tiempos bajos) se produce una suave disminución en la temperatura de transición magnética. Al alcanzarse TDC próximos a 15nm es cuando se produce una fuerte disminución de la temperatura de Curie, hasta alcanzar valores de 545°C. Como ya se ha comentado con anterioridad, la temperatura de transición depende de las fuerzas existentes entre las interacciones magnéticas de los iones dentro de las subredes, y la disminución brusca que se produce es debida a que al alcanzarse TDC tan pequeños, las interacciones de intercambio entre los átomos “superficiales” son más débiles que entre las del núcleo, y eso implica una disminución de la temperatura de Curie. Comparando la influencia del aumento de la RM_{b-p} en la T_C no se observa ninguna diferencia de comportamiento, aunque sí una mayor dispersión para $TDC > 200\text{\AA}$, y se alcanzan menores T_C . Al final del proceso sí que se observa un ligero aumento de T_C con el aumento que se observa en el TDC, más evidente para la Serie 5, que tiene mayor RM_{b-p} .

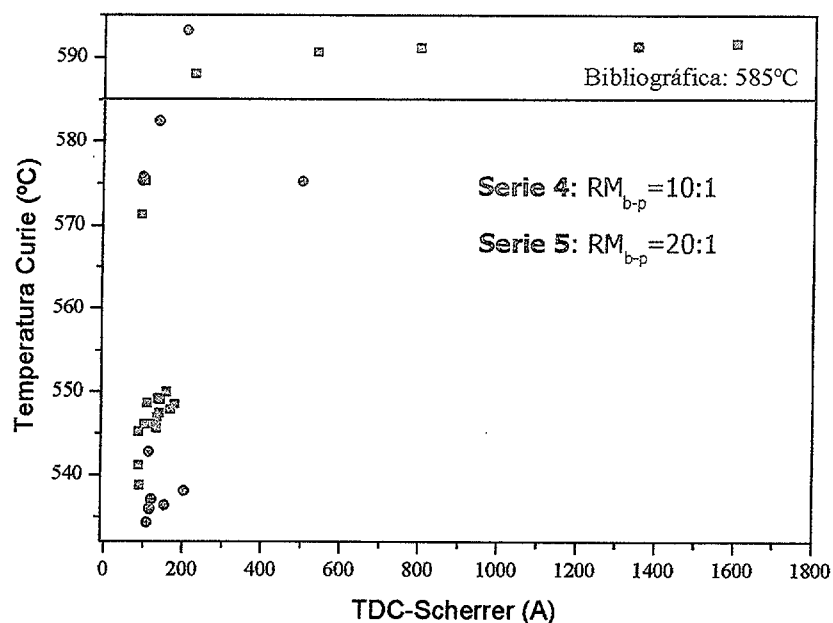


Figura IV.5-22.- Variación de la Temperatura de Transición (°C) con el TDC, en Å, calculado aplicando la F-S considerando todos los máximos de difracción.

Si comparamos la variación de la T_C con el TDC para la Serie 6 (Figura IV.5-23), observamos que no hay grandes diferencias respecto a las series molidas con molino centrífugo. Grandes cambios en el TDC implican disminuciones suaves en la temperatura de transición, pero cuando se alcanza $TDC < 20$ nm se produce una fuerte caída de T_C alcanzando valores de 525°C, inferiores a las alcanzadas cuando el proceso se realiza en molino centrífugo, con bolas y vasija de acero inoxidable.

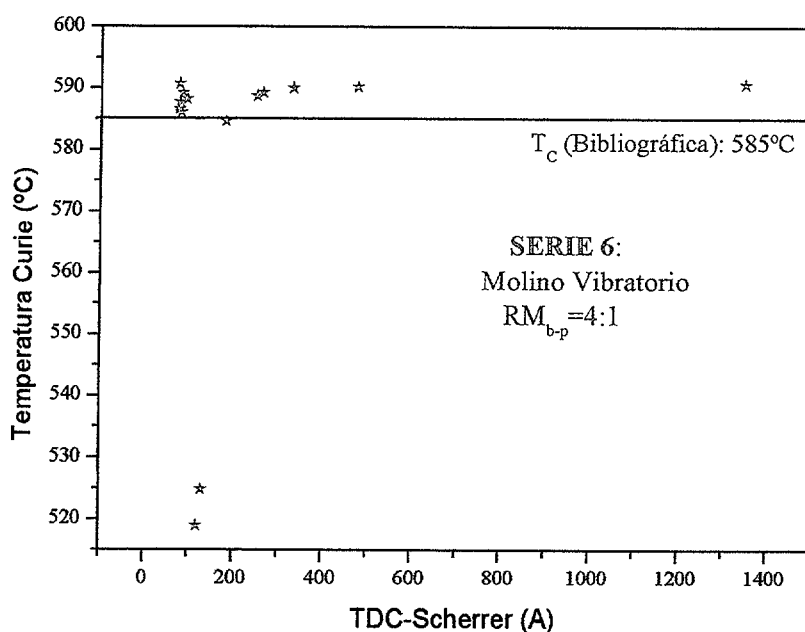


Figura IV.5-23.- Relación entre la Temperatura de Curie (°C) y el TDC para la Serie 6.

IV.5.2.3 Conclusiones Parciales

Las conclusiones parciales más importantes de este apartado son:

- ✱ La técnica TGM es válida para la detección de las ferritas de magnesio y níquel en proporciones muy pequeñas, mientras que es no útil para evaluar la presencia de α - Fe_2O_3 procedente de la descomposición, ya que éste debe estar en cantidades relativamente altas para poder ser detectado.
- ✱ La técnica es sensible a la influencia de los procesos realizados en distintos medios (vasijas y bolas, RM_{b-p}) observándose más rápidas variaciones en la temperatura de Curie para altas RM_{b-p} .
- ✱ Se observa en las curvas termomagnetométricas correspondientes a la ferrita NiFe_2O_4 un aumento de la atracción magnética, a temperaturas inferiores y próximas a la de transición, debido al efecto de la disminución de la anisotropía cristalina (Efecto Hopkinson) predominante sobre el efecto de la disminución de la magnetización debido al efecto térmico.
- ✱ Únicamente, ha sido observado el efecto Hopkinson en muestras con TDC próximos a 10nm. En muestras con TDC superiores, a altos tiempos de molienda predomina el efecto de la disminución de la magnetización con la temperatura sobre el de la anisotropía magnetocristalina, que predomina cuando tenemos TDC en la escala nanométrica.

IV.6 Caracterización Magnética

IV.6.1 Susceptibilidad Magnética

En la Figura IV.6-1 se muestra la evolución de la susceptibilidad con la temperatura para la MgFe_2O_4 inicial (Serie 2). Se puede observar como al aumentar la temperatura disminuye la susceptibilidad, lo cual es típico de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. La temperatura de transición de la Serie 2 se ha calculado a partir de las curvas de $1/\chi$ versus la temperatura (K). A partir de la intersección de las dos rectas del ajuste lineal se calculará la temperatura de transición (T_C).

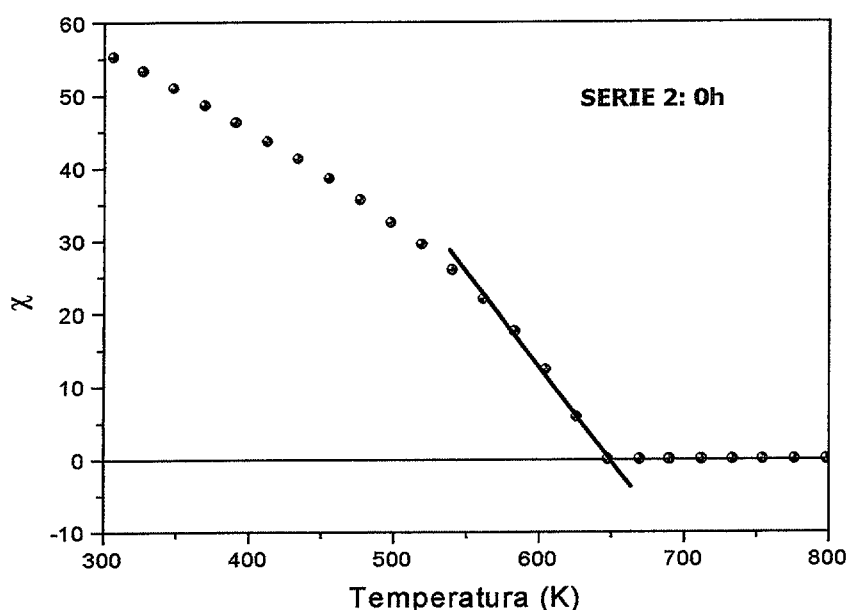


Figura IV.6-1.- Variación de la susceptibilidad para la muestra inicial de la Serie 2, desde temperatura ambiente hasta 800 K.

En la Figura IV.6-2 se presentan las curvas de $1/\chi$ frente a T para la muestra inicial y después de 17h de molienda. Se observa como a bajas temperaturas se mantiene constante $1/\chi$ hasta alcanzar una cierta temperatura, la correspondiente a la transición magnética, a partir de la cual aumenta de forma brusca y lineal.

En la Tabla IV.6-I se muestran las temperaturas de transición (K) obtenidas a partir de las curvas de $1/\chi$ frente a la temperatura. Se puede observar como la temperatura de transición disminuye con el tiempo de molienda. El descenso es moderado para bajos tiempos de molienda y experimenta una caída brusca para $t > 12\text{h}$. Para altos tiempos ($t = 17\text{h}$) la temperatura de Curie disminuye hasta alcanzar un mínimo de 567.9 K.

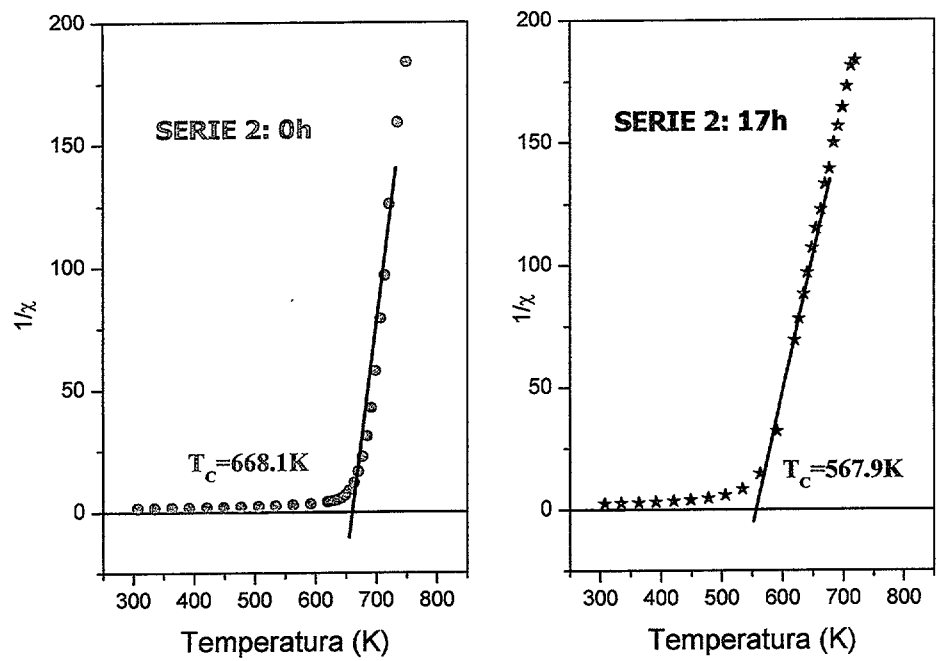


Figura IV.6-2.- Curvas de $1/\chi$ frente a T para la muestra inicial y después de 17 horas de molienda correspondientes a la Serie 2.

Tabla IV.6-I.- Temperaturas de transición (°C) calculadas a partir de la curvas de susceptibilidad para la Serie 2, correspondiente a $MgFe_2O_4$.

Tiempo Molienda (h)	0	1	2	6	12	17
Temperatura transición magnética (°C)	395.1	372.2	362.1	347.9	343.3	294.9

Si comparamos las temperaturas de transición obtenidas a partir de los datos de susceptibilidad y las obtenidas a partir del análisis termomagnetométrico, Tabla IV.5-V, observamos como existe gran coincidencia en las temperaturas de Curie obtenidas entre ambos métodos. A mayores tiempos de molienda, la diferencia es mayor, 23 °C para la muestra de 17h, probablemente debido a que la incertidumbre en la determinación de la T_C mediante las curvas termomagnetométricas es mayor.

Esta coincidencia nos permite validar el método de determinación de la temperatura de transición magnética a partir de las curvas termomagnetométricas especialmente para bajos tiempos de molienda.

IV.6.2 Curvas de Histéresis a Temperatura Ambiente

Con objeto de evaluar la influencia de la molienda mecánica, tanto en los procesos de síntesis como en los de amorfización de la ferrita de magnesio y níquel, se han registrado las curvas de histéresis a temperatura ambiente. Dado que la magnetización a saturación de las ferritas es muy superior a la de los reactivos empleados, mediante la determinación de m_s se pretendía observar el tiempo necesario para la formación de la ferrita o la descomposición de ésta.

IV.6.2.1 Mecanosíntesis de MgFe_2O_4

Durante el proceso de mecanosíntesis se ha evaluado la variación en las propiedades magnéticas de los reactivos, para poder detectar la presencia de MgFe_2O_4 y así poder establecer una relación con los resultados obtenidos mediante DRX.

Se han escogido las Series Mer2 y Mer11 (Tabla III.1-II) para estudiar la evolución de las propiedades magnéticas durante el proceso de mecanosíntesis de las fases presentes, y así poder detectar la formación de MgFe_2O_4 .

En la Figura IV.6-3 se muestra la curva de histéresis a temperatura ambiente del óxido de hierro empleado como reactivo inicial para la preparación de la ferrita de magnesio. A partir de esta curva, se ha determinado la magnetización a saturación y el campo coercitivo resultando ser 1.8 emu/g y $-3.3 \times 10^{-2} \text{ Oe}$, respectivamente. Los valores están de acuerdo con los reportados [148].

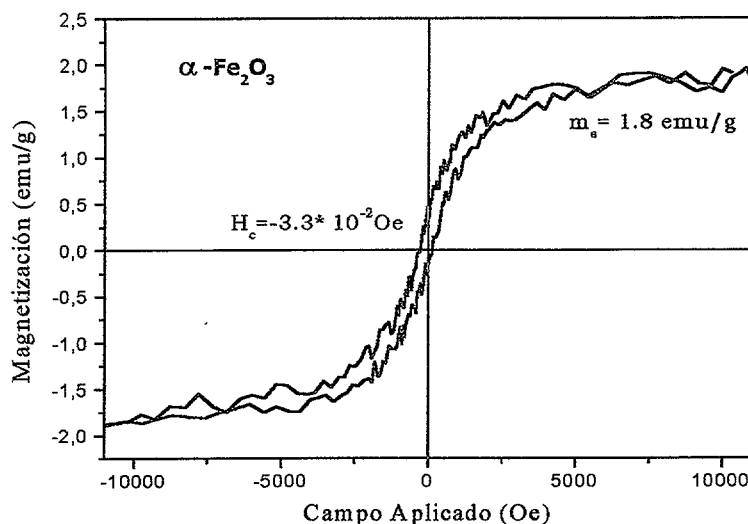


Figura IV.6-3.- Ciclo de histéresis de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente.

En la Figura IV.6-4 se muestra la evolución de las curvas de histéresis durante el proceso de mecanosíntesis para la Serie Mer2. Se puede observar como a bajos tiempos de molienda, la magnetización a saturación es de 1.4 emu/g, del mismo orden que el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ inicial, como consecuencia de que no se ha formado nada de ferrita, que tiene una magnetización a saturación mayor. Según aumenta el tiempo de proceso (85h y 107h), se observa un aumento de la magnetización a saturación, 6.6 emu/g y 13.0 emu/g, respectivamente. Este aumento pudiera estar relacionado con la formación de MgFe_2O_4 que tiene una magnetización a saturación de 26.6 emu/g [152]. Durante el proceso de mecanosíntesis no se alcanzan los valores encontrados en la bibliografía ya que a altos tiempos coexisten además de la ferrita, que está en una baja proporción y cada vez con un TDC más pequeño, otras fases, los reactivos iniciales, que contribuyen a que disminuya el valor de las magnetizaciones a saturación. Para tiempos mayores y hasta el final del proceso, se observa una disminución en la magnetización a saturación, alcanzándose un valor final de 8.4 emu/g. La posible explicación de la disminución del valor de magnetización para altos tiempos de proceso respecto a los valores para tiempos intermedios, pudieran ser posibles cambios en la distribución catiónica de la ferrita ya preparada, la descomposición de ésta en los productos tales como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y MgO , en estado casi o totalmente amorfo.

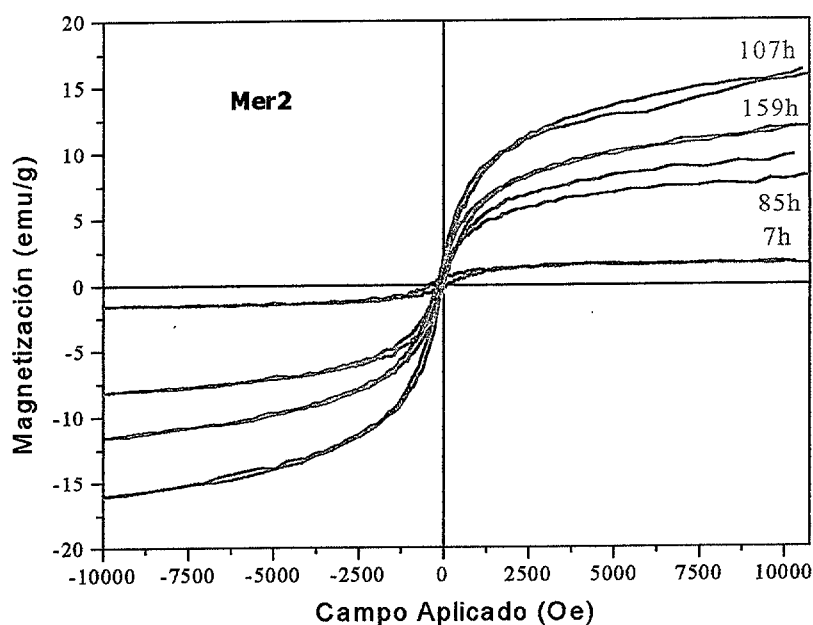


Figura IV.6-4.- Evolución de los ciclos de histéresis correspondientes a la serie Mer2 durante el proceso de mecanosíntesis a temperatura ambiente.

Si contrastamos los datos obtenidos mediante las curvas de histéresis con los diagramas de DRX (Ver Capítulo VIII.2 (Figura-Anexo- VIII.2-1)) podemos corroborar las hipótesis anteriormente planteadas, ya que el aumento observado después de 85h, es debido a la presencia de MgFe_2O_4 , además del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El posterior aumento hasta 107h es debido al incremento de la cantidad de ferrita de magnesio formada frente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin reaccionar. Además, a partir del diagrama de DRX de la muestra de 159h de molienda, se observa que la reflexión de 43° es más intensa que la de 35° , lo cual nos indica que se han producido cambios importantes en la distribución catiónica de la estructura espinela.

Este mismo estudio se ha realizado sobre la serie Mer11. En la Figura IV.6-5 se muestra la evolución de las curvas de histéresis durante el proceso de mecanosíntesis. Se puede observar un comportamiento totalmente diferente al observado en la serie anterior. Después de 1h se produce un valor máximo en la magnetización a saturación, próximo a 4.3 emu/g, que se mantiene constante a bajos tiempos de molienda ($m_s=4.0$ emu/g a 3h). Para tiempos intermedios ($t=26\text{h}$, $m_s=2.0$ emu/g, $t=40\text{h}$, $m_s=1.3$ emu/g) y hasta el final del proceso (68 horas) se observa una disminución progresiva de la magnetización a saturación, alcanzándose valores mínimos de $m_s < 1$ emu/g al final. En ningún momento, se alcanza una magnetización a saturación próxima a 26.6 emu/g, lo que significaría que se haya formado como única fase MgFe_2O_4 como fase mayoritaria.

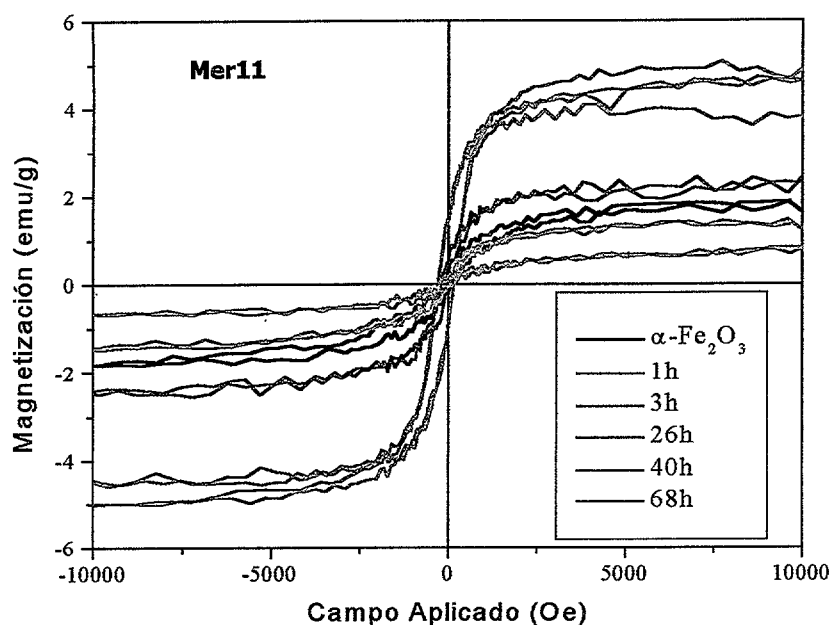


Figura IV.6-5.- Evolución de las curvas de histéresis, a temperatura ambiente, durante el proceso de mecanosíntesis realizado en un molino vibratorio con bolas y contenedor de ágata, con una $RM_b/p=2:1$.

Relacionando lo observado con los patrones de DRX no podemos relacionar el aumento de la m_s a bajos tiempos con la formación de $MgFe_2O_4$, ya que no se detectan las reflexiones características de dicha fase. No obstante, pudiera haberse formado una pequeña cantidad de ferrita que no sea lo suficientemente grande como para ser detectada por DRX, pero sí para elevar ligeramente la magnetización a saturación. No obstante, por DRX durante todo el intervalo de tiempos no se detecta la presencia de $MgFe_2O_4$, y para tiempos intermedios y hasta el final, comienza una disminución de m_s . Esto pudiera estar relacionado con la presencia de impurezas, en este caso, SiO_2 . Se ha encontrado que la adición de determinados óxidos a la ferrita de Li-Zn produce cambios en la magnetización a saturación, como consecuencia de la difusión parcial de los iones a la estructura espinela modificando las interacciones de intercambio entre los dos subretículos [150].

Todo esto indica que las propiedades finales de las ferritas preparadas mediante reacciones de mecanosíntesis dependen de manera importante de las condiciones experimentales (material del contenedor y bolas, tipo de molino, contaminación, etc...). Esto es un gran inconveniente para la obtención de ferritas vía mecanosíntesis ya que existen fenómenos inherentes al método que no se pueden controlar, como es la contaminación. En la Serie Mer2, la m_s no ha alcanzado nunca el valor de la magnetización a saturación de 26.6 emu/g, lo cual significa que la ferrita preparada tiene peores propiedades frente a las sintetizadas por otros métodos, o que no se obtiene en una cantidad importante.

IV.6.2.2 Molienda Mecánica

Las muestras molidas de las series de la ferrita de magnesio y níquel se han caracterizado mediante diferentes técnicas para evaluar la influencia del proceso de molienda en las propiedades magnéticas finales.

En primer lugar se presenta el estudio de la influencia de la molienda mecánica en las curvas de histéresis a temperatura ambiente de la ferrita de magnesio, MgFe_2O_4 .

En la Figura IV.6-6 se muestra la evolución de las curvas de histéresis durante el proceso de molienda bajo un campo magnético máximo de 10000 Oe para la Serie 1 ($\text{RM}_{b-p}=6:1$). Se puede observar como la forma de todas las curvas de histéresis se corresponde con la de materiales magnéticos blandos. Curvas de histéresis, con valores de magnetización y campo coercitivo en la misma escala, han sido registradas en ferritas de Mn-Zn [155].

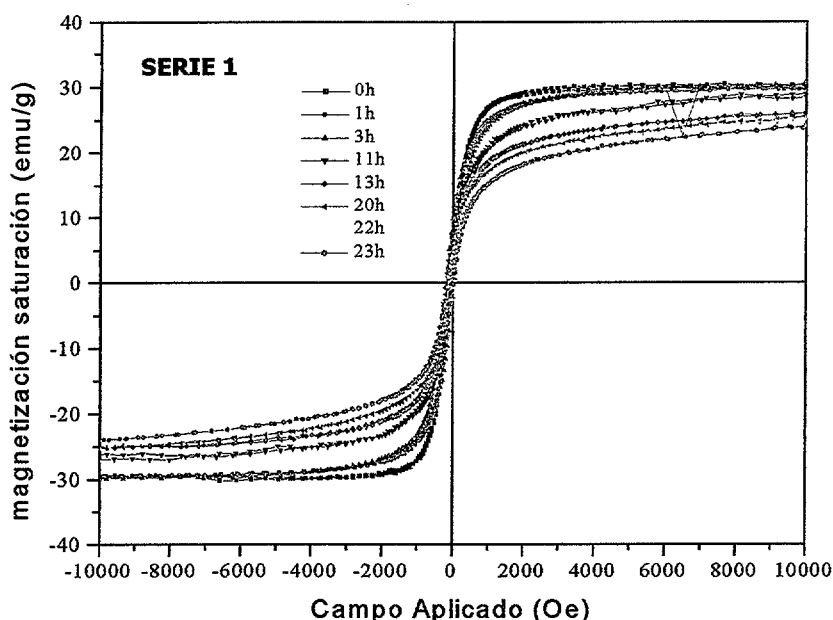


Figura IV.6-6.- Evolución de las curvas de histéresis con el tiempo de molienda para la Serie 1. Estas curvas se obtuvieron con un magnetómetro de muestra vibrante aplicando un campo magnético máximo de 1T a temperatura ambiente. Son típicas de materiales magnéticos blandos.

En la Figura IV.6-7 se muestra la variación de la magnetización a saturación, m_s , y el campo coercitivo, H_C , obtenida a partir de las curvas de histéresis para la Serie 1 ($\text{RM}_{b-p}=6:1$) durante el proceso de molienda. Se observa como se produce una disminución muy suave de la magnetización a saturación según avanza el proceso, desde valores de 29 hasta 22 emu/g

para 0 y 25h de molienda, respectivamente. Los valores obtenidos a temperatura ambiente están de acuerdo a los bibliográficos, 26.6 emu/g a temperatura ambiente.

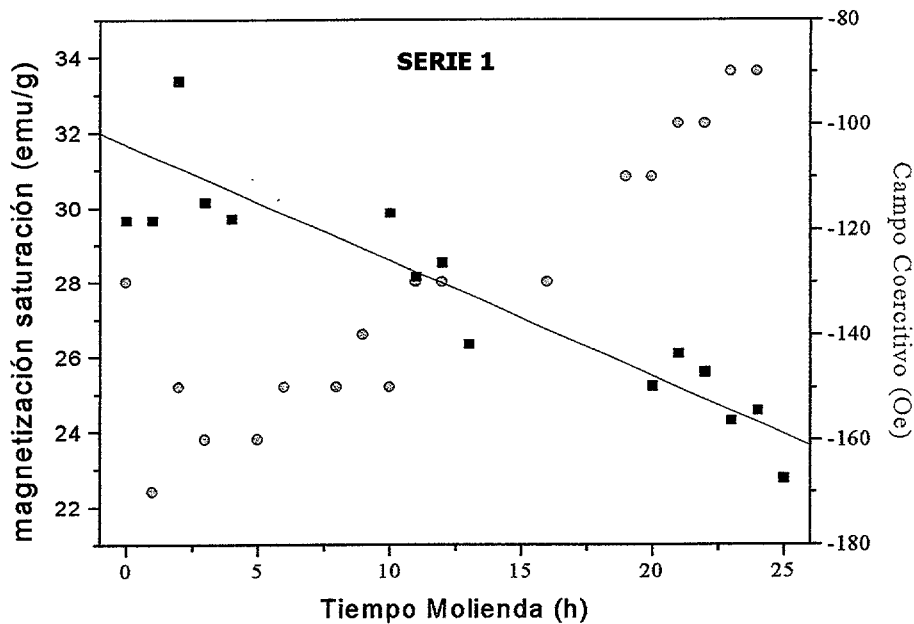


Figura IV.6-7.- Evolución de la magnetización a saturación y el campo coercitivo, obtenidos a partir de las curvas de histéresis registradas a temperatura ambiente, para las muestras correspondientes a la Serie 1 ($RM_{b-p}=6:1$) durante el proceso de molienda para $MgFe_2O_4$.

Sin embargo, el campo coercitivo durante el proceso de molienda, varía de forma distinta a lo previsible, observándose una disminución de éste muy discreta, desde -170 hasta -70 Oe, para 0h y 25h, respectivamente. La evolución lógica que deberíamos observar es un aumento del campo coercitivo según aumenta el tiempo de molienda, ya que se produce una disminución del TDC. No obstante, ya que las curvas de histéresis han sido registradas a temperatura ambiente, y no se aprecia variación apreciable, no se puede obtener ninguna conclusión sobre las variaciones en el campo coercitivo a temperatura ambiente.

En la Figura IV.6-8 se presentan las curvas de histéresis, a temperatura ambiente, de muestras a diferentes tiempos de molienda de la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$). De nuevo, todas presentan curvas típicas de materiales magnéticos blandos, y se observa una disminución de la magnetización a saturación con el tiempo de molienda, pasando de 31 a 8 emu/g para la muestra inicial y la correspondiente a 24h, respectivamente. Para las curvas de histéresis correspondientes a $t > 7h$, se puede apreciar como no se alcanza la magnetización a saturación, a temperatura ambiente, aplicando el máximo campo magnético permitido por el equipo, de 10000 Oe siendo más claro este comportamiento para las muestras finales.

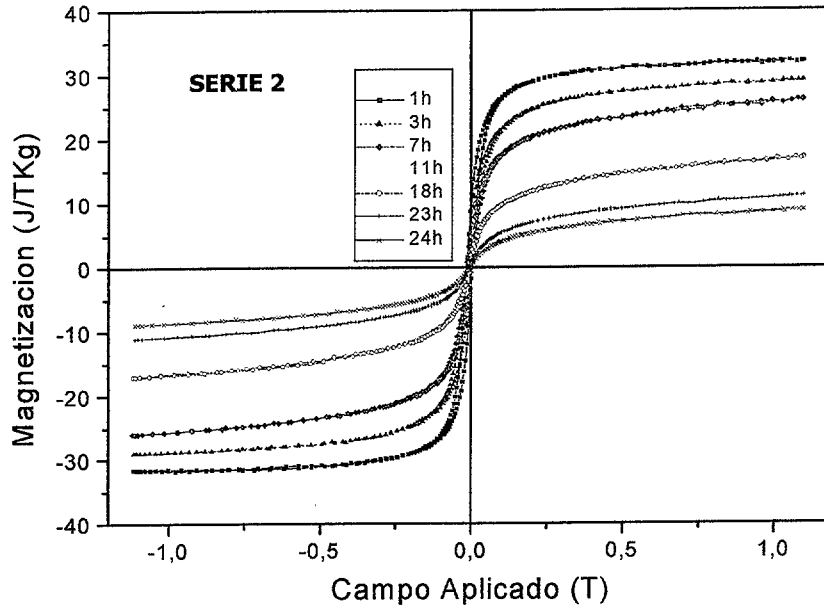


Figura IV.6-8.- Evolución de las curvas de histéresis, medidas a temperatura ambiente, durante el proceso de molienda para las muestras correspondientes a la Serie 2. ($J/T Kg = emu/g$).

Al determinar la evolución de la magnetización a saturación y el campo coercitivo, a partir de las curvas de histéresis para la Serie 2 durante el proceso de molienda mecánica (Tabla IV.6-II) se puede observar una disminución constante de m_s , prácticamente lineal, con el tiempo de molienda, observándose una caída más acusada en las muestras molidas a tiempos superiores de 17h, que es cuando por DRX, se observa la aparición de máximos de difracción adicionales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ consecuencia de la descomposición de la ferrita de magnesio. La presencia de fases secundarias no magnéticas reduce la magnetización a saturación. Durante todo el proceso de mecanosíntesis no se observan cambios evidentes en la evolución del campo coercitivo, medido a temperatura ambiente, con el tiempo de molienda, dado el pequeñísimo intervalo de variación desde -140 Oe hasta 40 Oe para 1h y 25h de molienda. Podríamos considerar que no es posible detectar, a temperatura ambiente y mediante esta técnica, cambios en el campo coercitivo. La evolución lógica que se debiera observar es un aumento del campo coercitivo según aumenta el tiempo de molienda y como consecuencia de la disminución del TDC.

Las curvas relativas a la Serie 3 ($RM_{b-p}=28:1$) se muestran en la Figura IV.6-9. Se presentan las curvas hasta 12 horas ya que a partir de ese tiempo se observó por DRX la presencia de otras fases como consecuencia de la descomposición de la ferrita de magnesio.

Todas las curvas son típicas de materiales magnéticos blandos. Al igual que en casos precedentes la magnetización disminuye con el tiempo de molienda, mientras que no se puede deducir la evolución de H_C ya que la variación que se aprecia puede estar dentro del error de detección.

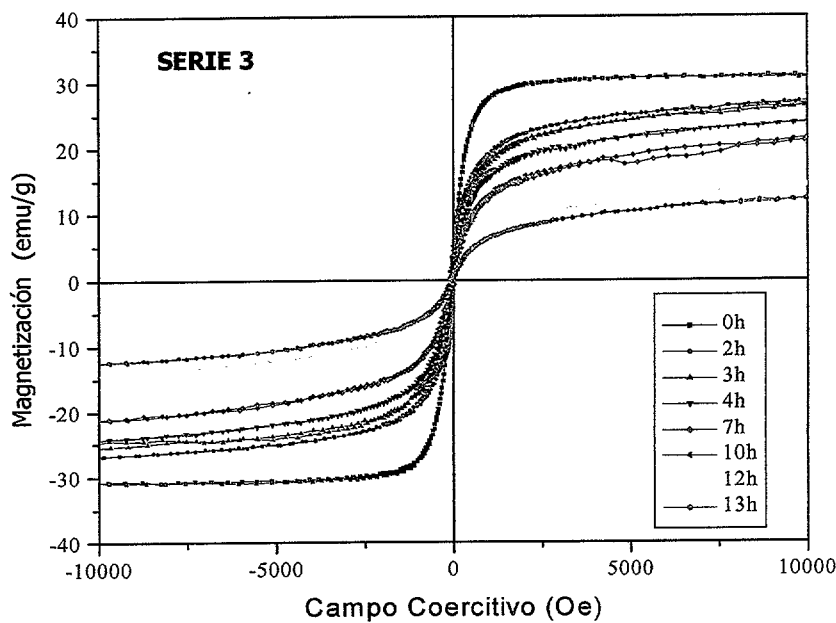


Figura IV.6-9.- Evolución de las curvas de histéresis a temperatura ambiente, para la Serie 3 (RM_{b-p}=28:1) durante el proceso de molienda.

Tabla IV.6-II.- Evolución de la magnetización a saturación, m_s (emu/g) y H_C (Oe) con el tiempo para la Serie 2 y Serie 3 correspondientes a MgFe₂O₄.

Tiempo (h)	SERIE 2 (RM _{b-p} =13:1)		SERIE 3 (RM _{b-p} =28:1)	
	m_s (emu/g)	H_C (Oe)	m_s (emu/g)	H_C (Oe)
0	32.0	-140	32.0	-140
1	32.2	-140	29.8	-130
2	29.3	-140	27.0	-132
3	29.1	-140	26.8	-130
6	26.3	-130	22.8	-110
7	26.0	-110	21.6	-80
10	24.2	-100	16.5	-80
12	22.7	-80	14.5	-80
15	20.9	-70	---	---
17	16	-80	---	---
21	13.9	-60	---	---
23	13.7	-60	---	---
24	11.1	-40	---	---

En recientes trabajos, basados en los cambios que produce la molienda mecánica en muestras policristalinas de CuFe_2O_4 , observan como tiempos largos de molienda provocan aumentos en el campo coercitivo y en la magnetización a saturación [145].

Es conocido que la magnetización a saturación de las ferritas con estructura espinela depende fuertemente de la composición, mientras que el campo coercitivo es función del tamaño y forma de las partícula [148]. En el sistema $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, preparado por precipitación, y posterior tratamiento térmico, se han evaluado las propiedades magnéticas a temperatura ambiente de la solución sólida con distintos grados de sustitución [170]. Muestras con semejante tamaño de partícula presentan una magnetización a saturación menor según aumenta el número de iones Ni^{2+} sustituidos. Esto es debido a que los iones Fe^{2+} coordinados octaédricamente, con mayor momento magnético, son sustituidos por Ni^{2+} con menor momento magnético. De la misma manera, el campo coercitivo debería disminuir con el grado de sustitución ya que la constante anisotrópica magnetocristalina de Fe_3O_4 es mayor que para NiFe_2O_4 . Comportamientos contrarios a estos planteamientos, son justificados por la presencia de partículas aciculares, con mayores constantes anisotrópicas magnetocristalinas.

IV.6.3 Curvas de Histéresis a Baja Temperatura

Con el propósito de evaluar la influencia de la molienda mecánica en el campo coercitivo y la magnetización se midieron las curvas de histéresis a baja temperatura, 5 K, ya que a temperatura ambiente para las muestras con altos tiempos de molienda no se alcanzaba la saturación.

IV.6.3.1 Ferrita de Magnesio

Se estudiaron de las 3 series analizadas, correspondientes a MgFe_2O_4 , las de condiciones de molienda más severas: Serie 2 ($\text{RM}_{b-p}=13:1$) y Serie 3 ($\text{RM}_{b-p}=28:1$). En la Figura IV.6-10 se muestra, a modo de ejemplo, la curva de histéresis completa de la muestra inicial correspondiente a la Serie 2, siendo la típica de materiales magnéticos blandos. A partir de la curva de histéresis se ha determinado la magnetización a saturación (m_s) y el campo coercitivo (H_C), resultando 39.2 emu/g y -0.37 Oe, a 5K, respectivamente [140]. A partir de los datos de la magnetización a saturación se ha determinado la distribución de los cationes

en la estructura espinela, resultando ser una espinela inversa, con la distribución: $(\text{Mg}_{0.14}\text{Fe}_{0.86})_t(\text{Fe}_{1.14}\text{Mg}_{0.86})_o\text{O}_4$ de acuerdo con la reportada por otros autores [168]. El valor de la magnetización a saturación obtenido para la muestra inicial, es algo superior al bibliográfico de 31.1 emu/g a 0 K [148].

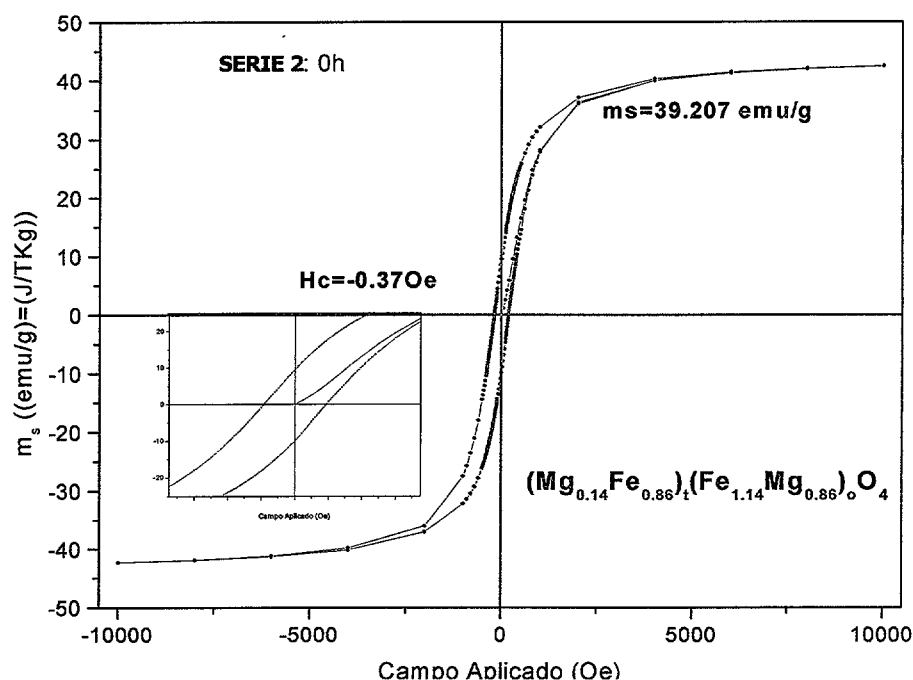


Figura IV.6-10.- Curva de histéresis completa correspondiente a la muestra de MgFe_2O_4 inicial de la Serie 2 ($\text{RM}_{b-p}=13:1$). En la figura aparece el valor de la magnetización a saturación, el campo coercitivo, y la distribución catiónica resultante. Se presenta una zona ampliada del campo magnético necesario para anular la magnetización. A partir de esta curva se determina el campo coercitivo de la muestra.

La Figura IV.6-11 muestra las curvas de histéresis a 5K para la Serie 2 a diferentes tiempos durante el proceso de molienda. La forma de las curvas, típicas de materiales magnéticos blandos, se mantiene inalterable, incluso para altos tiempos de molienda, produciéndose ligeras variaciones en la magnetización a saturación mientras que para el campo coercitivo las variaciones son mayores. En la Tabla IV.6-III se muestra la evolución de la magnetización a saturación y el campo coercitivo con el tiempo para la Serie 2.

Para la Serie 2, los valores del campo coercitivo durante el proceso de molienda son mayores que el correspondiente de la muestra inicial, y aumentan con el tiempo de forma continua. En partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [182] se observó un incremento del campo coercitivo cuando las partículas: i) tenían un tamaño próximo a 100nm lo cual significaba que el tamaño de cada partícula estaba próximo al tamaño de dominio magnético único, y ii) estaban libres de

defectos, (dependiendo del método de preparación) y por lo tanto, disminuye la posibilidad de formación de centros de nucleación inversa. El aumento observado en las muestras molidas debe ser explicado en base a la disminución del tamaño de dominio cristalino, ya que durante el proceso de molienda, las microdeformaciones de red experimentan un aumento.

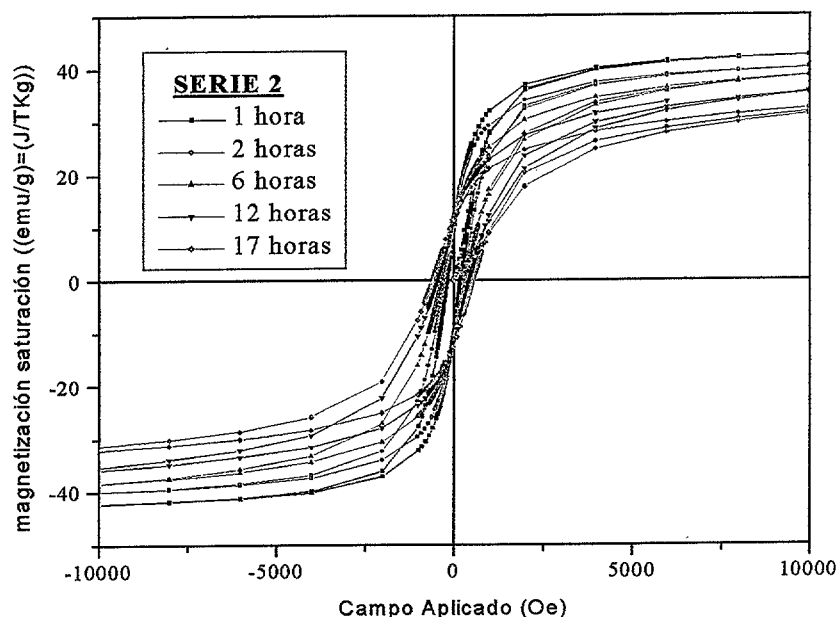


Figura IV.6-11.- Evolución de las curvas de histéresis a 5 K durante el proceso de molienda para la Serie 2 ($RM_{b-p}=13:1$) para un campo aplicado de 10000 Oe.

A partir de los datos de la magnetización a saturación, que se mantiene constante hasta 17 horas de molienda, se determinó el grado de inversión, δ y finalmente, la distribución catiónica de la ferrita de magnesio durante el proceso de molienda. Se observa como las condiciones experimentales empleadas (RM_{b-p} , ϕ de bolas, atmósfera y el material de los útiles de molienda) no modifican la distribución catiónica con el tiempo ($t < 24h$), lo cual significa que no se producen transiciones orden-desorden. Esto confirma la hipótesis que planteábamos cuando al analizar los patrones de DRX a distintos tiempos (Capítulo IV.2.2, pag. 95) mediante el programa Fullprof [125] no se observaba ningún cambio en el parámetro de celdilla unidad, lo cual significa que no se producen cambios en las distancias entre iones A y B, lo cual implica que no haya ninguna modificación en las interacciones magnéticas A-A, A-B y B-B, responsables del carácter ferrimagnético de $MgFe_2O_4$ [148]. No obstante para tiempos superiores a 17h se observa una disminución que es mayor para la muestra de 21h. Esta disminución está relacionada con la presencia de $\alpha-Fe_2O_3$, que es antiferromagnético, y apenas contribuye a la m_s [157], tal y como se confirma por DRX (Figura IV.2-3, pag. 95) en la que observaba la aparición de máximos de difracción debidos al óxido. Contrariamente a

lo aquí observado, Sepelak y col. [159] molieron polvo de ferrita policristalina en un molino planetario con vasija y bolas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con bolas de diámetro $\phi=3\text{-}5\text{ mm}$ y una $\text{RM}_{b-p}=50:1$. Observaron que el tratamiento mecánico estaba acompañado de la disminución de cationes Fe de las posiciones tetraédricas, lo cual significaba una disminución en el grado de inversión desde 0.904 (para la muestra inicial preparada mediante método cerámico) a $\delta= 0.856$ y $\delta= 0.756$ después de 15 y 30 min, respectivamente. Además observaron que los cambios ocasionados por el tratamiento mecánico eran reversibles después de un calentamiento de 873K.

Tabla IV.6-III.- Influencia del proceso de molienda en la magnetización a saturación, m_s , campo coercitivo, H_C y grado de inversión, δ para la Serie 2 ($\text{RM}_{b-p}=13:1$).

Tiempo Molienda (h)	m_s (emu/g)	$-H_C$ (Oe)	δ	Distribución Catiónica MgFe_2O_4
0	39.2	0.4	0.86	$(\text{Mg}_{0.14}\text{Fe}_{0.86})_t(\text{Fe}_{1.14}\text{Mg}_{0.86})_o\text{O}_4$
1	39.5	183.4	0.86	$(\text{Mg}_{0.14}\text{Fe}_{0.86})_t(\text{Fe}_{1.14}\text{Mg}_{0.86})_o\text{O}_4$
2	36.8	259.8	0.87	$(\text{Mg}_{0.13}\text{Fe}_{0.87})_t(\text{Fe}_{1.13}\text{Mg}_{0.87})_o\text{O}_4$
6	32.0	338.6	0.88	$(\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.88})_t(\text{Fe}_{1.12}\text{Mg}_{0.88})_o\text{O}_4$
12	32.3	459.2	0.88	$(\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.88})_t(\text{Fe}_{1.12}\text{Mg}_{0.88})_o\text{O}_4$
17	31.2	576.7	0.89	$(\text{Mg}_{0.11}\text{Fe}_{0.89})_t(\text{Fe}_{1.11}\text{Mg}_{0.89})_o\text{O}_4$
21	---	675.3	----	----

Los ciclos de histéresis de la Serie 3 con el tiempo se presentan en la Figura IV.6-12. Se observa como hasta 12 horas de molienda, la forma de las curvas de histéresis es típica de materiales magnéticos blandos (Ver Anexo VIII.3, pag 302) y, como en casos anteriores, m_s disminuye ligeramente hasta 6h. Para tiempos superiores, se produce una caída brusca de la magnetización, la cual nos impide calcular la distribución catiónica considerando únicamente la existencia de dos subretículos magnéticos. Esta disminución también puede deberse a la presencia del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que disminuye la m_s [157]. Para la muestra inicial, y las amorfizadas durante 1, 2 y 6 horas, se ha podido determinar la magnetización a saturación, ya que se ha alcanzado la saturación al aplicar un campo de 50000 Oe. Esto permite determinar, indirectamente el grado de inversión, δ , y, consecuentemente, la distribución catiónica en la estructura espinela. Para tiempos superiores a 12h y hasta el final del proceso (21 horas), cuando se aplica el campo magnético máximo sobre la muestra (50 KOe), no se alcanza la saturación, aunque el valor de la magnetización alcanzada es muy inferior al valor de la

muestra inicial. Esto podría significar que en este caso el proceso de molienda modifica los acoplamientos magnéticos entre los espines de los iones que ocupan las posiciones octaédricas y tetraédricas, formándose más de dos subredes magnéticas. Al no alcanzarse la saturación aplicando el campo máximo, estamos ante una fase con una m_s superior que la correspondiente a la distribución inicial de la espinela, prácticamente inversa.

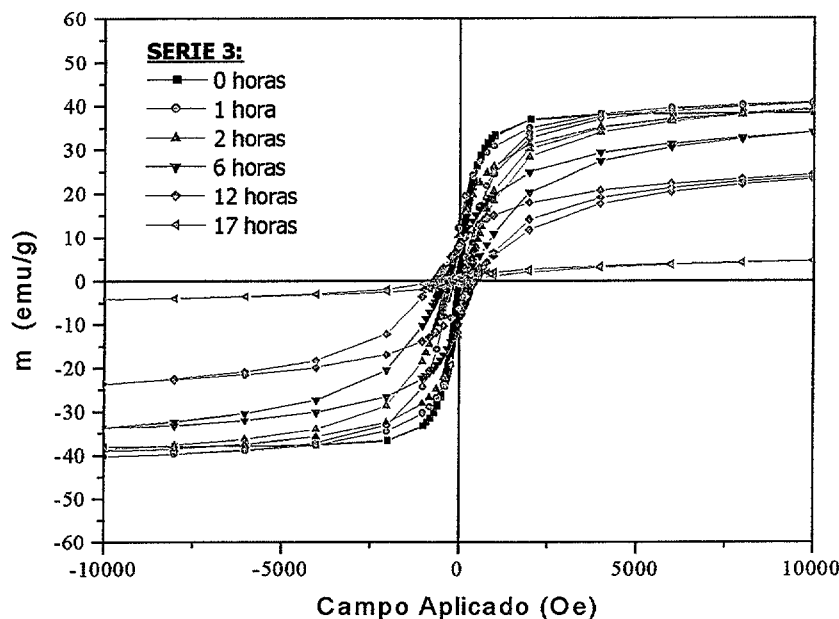


Figura IV.6-12.- Influencia del proceso de molienda en la Serie 3 ($RM_{b-p}=28:1$), correspondiente a la ferrita de magnesio.

En base a estos datos podemos observar, como las condiciones de molienda ($RM_{b-p}=28:1$) más severas, provocan mayores cambios en el campo coercitivo, reflejo de los cambios que se deben estar produciendo en cuanto a la composición, forma de las partículas y tamaño de éstas. Es conocido que las propiedades magnéticas mejoran al disminuir el tamaño de las partículas, propiciando la existencia de partículas de dominio único y favoreciéndose las interacciones de intercambio, y por lo tanto aumentado el campo coercitivo [146]. En la Figura IV.6-13 se observa la influencia de la molienda mecánica, con diferentes condiciones, en la Serie 2 y Serie 3. Se observa una clara influencia de las condiciones de molienda sobre la m_s , observándose una mayor disminución de ésta cuanto mayor es la RM_{b-p} . Respecto al H_C para tiempos inferiores a 8h el valor es independiente de la RM_{b-p} , y para tiempos más altos se observa una relación directa.

El hecho de que la m_s no cambie con el tiempo de molienda para la Serie 2 hasta altos tiempos de molienda, indica que no hay intercambio catiónico entre posiciones tetraédricas y

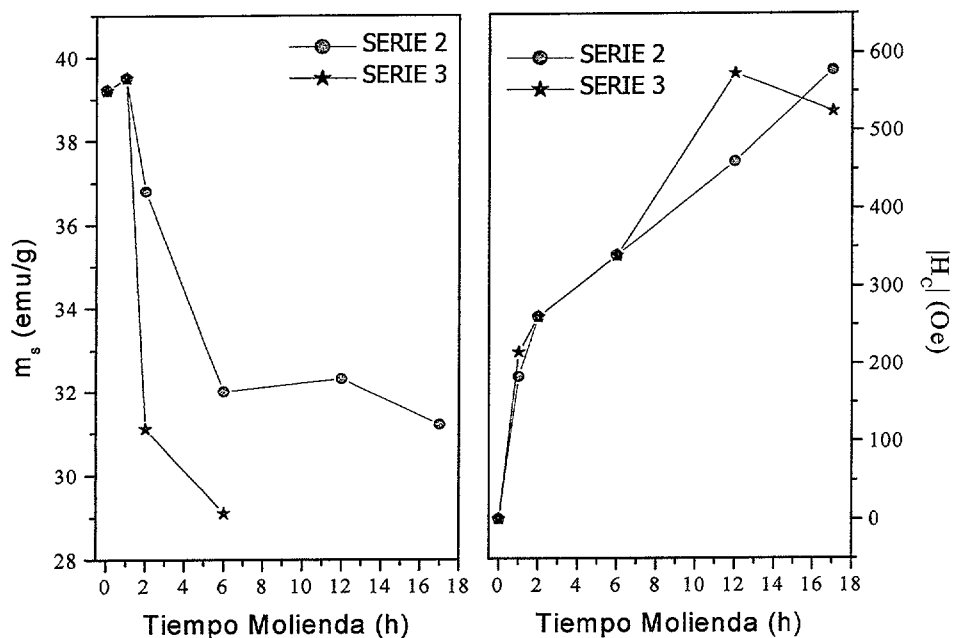
octaédricas. La variación en el campo coercitivo es debida a disminuciones del TDC, además de en la forma y tamaño de las partículas; y al alcanzarse tamaños nanométricos se produce un fuerte incremento de ésta [132], [147]. En la Figura IV.6-14 se muestra la relación entre el TDC, calculado mediante la F-S (considerando todos los máximos de difracción), y el campo coercitivo, en valor absoluto, durante el proceso de molienda para la Serie 2 y Serie 3. Se puede observar como disminuciones bruscas en el TDC implican aumentos grandes en H_C , tanto para la Serie 2 como para la Serie 3. TDC semejantes implican valores iguales de campo coercitivo; por ejemplo, para la Serie 2 y después de 17h, se tiene el mismo valor de H_C que para la Serie 3 después de 12h. Por tanto, existe una relación directa entre el TDC y H_C para la ferrita de Mg durante el proceso de molienda.

Además, para la Serie 3 a altos tiempos de molienda, se pueden producir algunos de los siguientes fenómenos, (apoyado por el hecho de que por DRX se observa la presencia de otras fases, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$):

- ✱ Modificación de la distribución catiónica respecto a $(\text{Mg}_{0.11}\text{Fe}_{0.89})_t(\text{Fe}_{1.11}\text{Mg}_{0.89})_o\text{O}_4$, pasando a distribuciones en las que el grado de inversión disminuya con el tiempo de molienda, o la modificación de las interacciones magnéticas entre los cationes de las posiciones octaédricas y tetraédricas, pudiéndose crear subredes orientadas de forma antiferromagnéticamente.
- ✱ La formación de nuevas fases magnéticas, como por ejemplo, Fe_3O_4 con $m_s = 51 \text{ emu/g}$ a 0 K, con estructura también espinela, e imposible de distinguir mediante DRX de la ferrita de magnesio, aunque mediante el análisis TGM no se observó ninguna transición magnética correspondiente a esta fase.
- ✱ Que no se haya alcanzado la magnetización a saturación consecuencia de supermagnetismo, debido al tamaño de partícula tan pequeño alcanzado en las muestras con altos tiempos de molienda.

Tabla IV.6-IV.- Influencia del proceso de molienda en la Serie 3 ($RM_{b-p}=28:1$), correspondiente a $MgFe_2O_4$.

Tiempo Molienda (h)	m_s (emu/g)	$-H_C$ (Oe)	δ	Distribución Catiónica $MgFe_2O_4$
0	39.2	0.4	0.86	$(Mg_{0.14}Fe_{0.86})_t(Fe_{1.14}Mg_{0.86})_oO_4$
1	39.5	215.3	0.86	$(Mg_{0.14}Fe_{0.86})_t(Fe_{1.14}Mg_{0.86})_oO_4$
2	31.1	259.8	0.89	$(Mg_{0.11}Fe_{0.89})_t(Fe_{1.11}Mg_{0.89})_oO_4$
6	29.1	338.6	0.88	$(Mg_{0.12}Fe_{0.88})_t(Fe_{1.12}Mg_{0.88})_oO_4$
12	---	572.3	---	-----
17	---	523.7	---	-----

**Figura IV.6-13.-** Influencia del proceso de molienda para la Serie2 ($RM_{b-p}=13:1$) y Serie 3 ($RM_{b-p}=28:1$) correspondiente a $MgFe_2O_4$ en la magnetización a saturación (emu/g) y campo coercitivo (Oe).

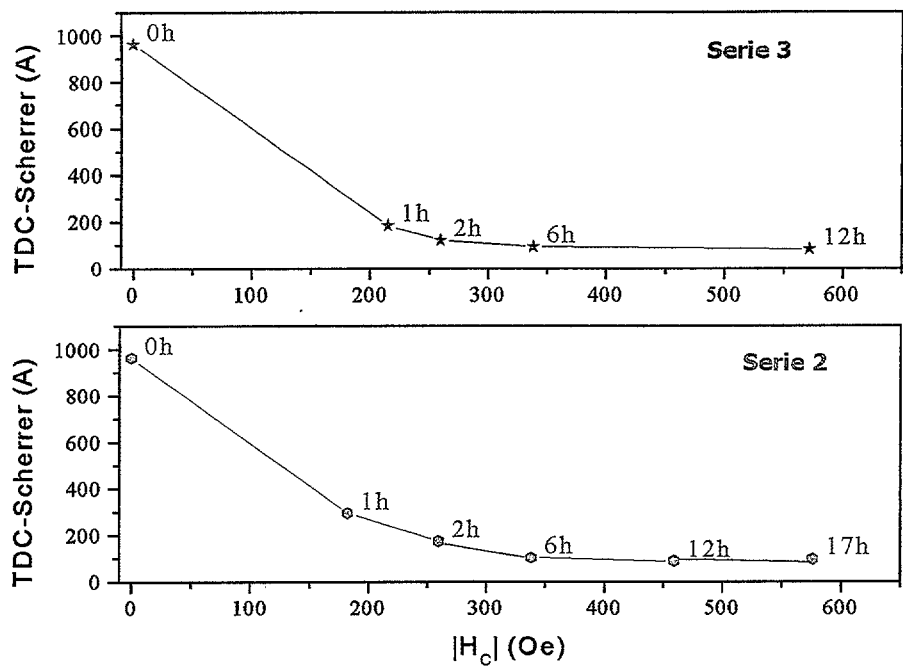


Figura IV.6-14.- Variación del TDC, calculado mediante la F-S, con la magnetización a saturación y el campo coercitivo, en valor absoluto, para la Serie 2 y Serie 3 de MgFe₂O₄.

IV.6.3.2 Ferrita de Níquel

Se han medido también las propiedades magnéticas de muestras correspondientes a NiFe₂O₄ (Serie 4 y Serie 5) durante el proceso de molienda llevado a cabo en molino centrífugo con diferente RM_{b-p} (Apartado III.1.2.1).

En la Figura IV.6-15 se muestra la curva de histéresis completa de la muestra inicial de NiFe₂O₄. La curva es típica de materiales magnéticos blandos. Se ha determinado la magnetización a saturación, m_s, y el campo coercitivo, H_C, resultando ser de 52.7 emu/g y – 0.3 Oe, respectivamente. A partir de los datos de magnetización se ha determinado la distribución catiónica, correspondiendo a una estructura espinela prácticamente inversa, (Fe³⁺_{0.96}Ni²⁺_{0.04})_t(Fe³⁺_{1.04}Ni²⁺_{0.96})_pO₄, con acoplamiento magnético sencillo entre los dos subretículos magnéticos de acuerdo a los datos encontrados en la bibliografía [152]. El valor de la magnetización a saturación de la muestra inicial de 52.7 emu/g, estando de acuerdo con el bibliográfico de 55.3 emu/g a 0K [153].

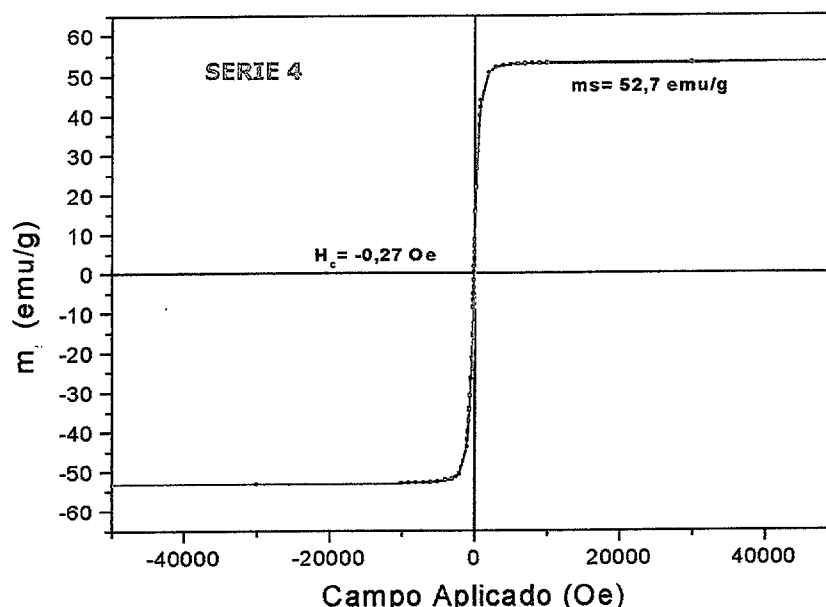


Figura IV.6-15.- Curva de histéresis completa a 5K correspondiente a la muestra inicial de NiFe_2O_4 . En la figura se muestra el valor de la magnetización a saturación y el campo coercitivo calculado.

En la Figura IV.6-16 se presenta la influencia del proceso de molienda en las curvas de histéresis para la Serie 4. Se puede observar como la magnetización a saturación experimenta una brusca disminución a bajos tiempos de molienda ($t < 14\text{h}$), alcanzando un valor mínimo de 14.8 emu/g respecto al valor inicial de 52.7 emu/g , para luego experimentar un ligero aumento, con un valor próximo a 28 emu/g que se mantiene constante desde 70h a 225h de molienda, para finalmente experimentar un ligero descenso (21.5 emu/g) hasta el final del proceso. La disminución de la magnetización a saturación con el tiempo de molienda nos indica que no se está formando Fe_3O_4 , como consecuencia de la molienda de la mezcla de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe (proveniente de la contaminación) ya que presenata una magnetización de 90 emu/g , lo que significaría un aumento de ésta [176]. En cuanto a la influencia del proceso de molienda en el campo coercitivo, se observa como se produce un aumento considerable a bajos tiempos de molienda, desde el inicio hasta las 14h , alcanzándose un valor de -3000 Oe . Para tiempos más altos de molienda, el campo coercitivo experimenta una continua disminución hasta el final del proceso. Además se observa como se produce un ensanchamiento de las curvas de histéresis a partir de las 3h de proceso, para luego disminuir ligeramente. La molienda de la ferrita ZnFe_2O_4 con molino planetario de alta energía [177] también produce importantes cambios en las propiedades magnéticas como consecuencia del cambio de grado de inversión desde una espinela normal a $\delta = 0.97$ (inversa) después de 15min .

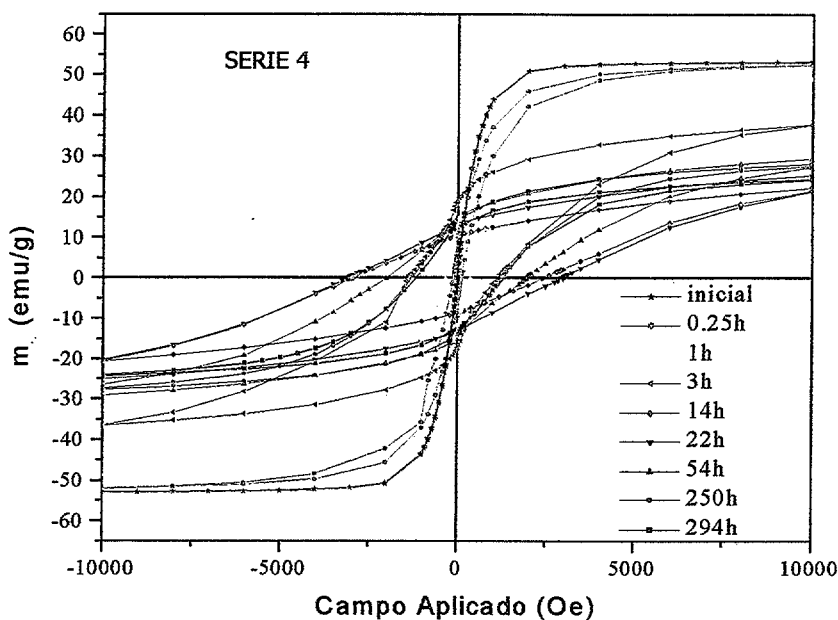


Figura IV.6-16.- Influencia del proceso de molienda en las curvas de histéresis, medidas a 5 K, para la Serie 4 de NiFe_2O_4 .

En la Figura IV.6-17 se observa la influencia del proceso de molienda sobre los ciclos de histéresis para la Serie 5. De manera análoga a lo que sucedía en la serie anterior, durante las primeras 22h de proceso, se produce una disminución muy brusca de la magnetización a saturación alcanzándose un valor de 23.3 emu/g. Después se observa un ligero aumento, a 28.8 emu/g a 74h de molienda, para luego producirse una disminución suave hasta el final del proceso, alcanzándose un valor mínimo de m_s igual a 15.5 emu/g. De forma análoga a la Serie 4 de NiFe_2O_4 se produce un continuo aumento de la anchura de los ciclos de histéresis con el tiempo de molienda, como consecuencia del aumento del campo coercitivo y la disminución de la magnetización a saturación.

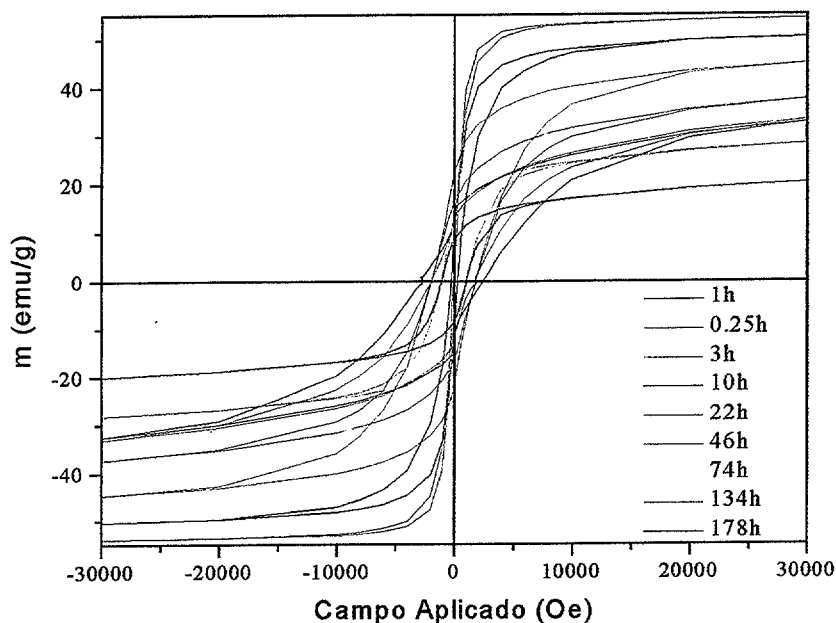


Figura IV.6-17.- Evolución de los ciclos de histéresis, a 5 K, para la Serie 5 con el tiempo de molienda.

La influencia del proceso de molienda, en la magnetización a saturación y en el campo coercitivo, realizada bajo diferente RM_{b-p} , en $NiFe_2O_4$, se muestra en la Figura IV.6-18. Se puede observar como la variación de la magnetización a saturación, para la Serie 4 y Serie 5, tiene el mismo comportamiento durante el proceso de molienda. A tiempos cortos de molienda, $t < 22h$, se produce una brusca disminución de m_s , para después aumentar, sin llegar a alcanzar los valores iniciales, y finalmente disminuir, de una manera más acusada cuanto mayor es la RM_{b-p} . En cuanto a la influencia del proceso de molienda en el H_C observamos como se produce un aumento brusco de ésta a bajos tiempos ($t < 22h$) para ambas series, para luego ir disminuyendo, también bruscamente, hasta 74h, y luego mantenerse prácticamente constante hasta el final del proceso. El aumento brusco del campo coercitivo está relacionado con la disminución del TDC, hasta alcanzar aproximadamente valores de 10nm y su posterior disminución con el crecimiento del TDC a altos tiempos de molienda. Similares variaciones del campo coercitivo han sido observadas durante la molienda de Fe_3O_4 [147].

A diferencia de lo que sucedía en las series correspondientes a $MgFe_2O_4$, la molienda provoca grandes variaciones en la magnetización a saturación a bajos tiempos de molienda en la ferrita $NiFe_2O_4$ lo cual puede ser explicado en base a algunas de las siguientes hipótesis:



- * La creación de más de dos subretículos magnéticos, según pasamos desde una distribución catiónica prácticamente inversa a una distribución catiónica correspondiente a una espinela más directa.
- * La formación de fases magnéticas o no magnéticas, también con estructura espinela, que tengan menor momento magnético por celdilla unidad, y que sean imposible de detectar o distinguir mediante DRX, ya sea por su baja proporción o por la coincidencia de los máximos de difracción.
- * Dado que son ferritas a escala nanométrica, posibles cambios entre posiciones A y B, pueden provocar cambios importantes en las propiedades magnéticas, como consecuencia del giro de espín de los iones superficiales [154].

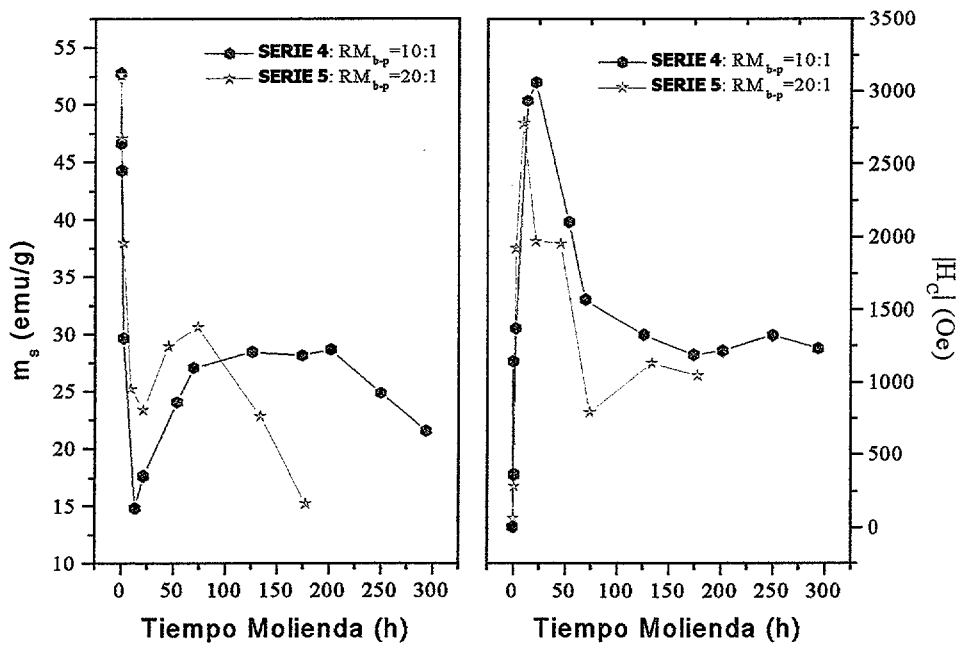


Figura IV.6-18.- Comparación de la influencia del proceso de molienda en la magnetización a saturación y el campo coercitivo para NiFe_2O_4 .

En cuanto a la primera hipótesis, podemos plantear estructuras espinela con diferentes grados de inversión, y además diferentes acoplamientos magnéticos. En la Tabla IV.6-V se muestran algunas de estas hipótesis. Algunas de éstas son puramente teóricas, ya que originan momentos magnéticos, por celdilla unidad, superiores a los obtenidos experimentalmente.

En base a los resultados experimentales obtenidos, la variación de la magnetización a saturación que se produce como consecuencia del proceso de molienda, podría explicarse de la manera siguiente:

Para la SERIE 4:

Partiendo de una estructura inversa, hipótesis I, que se corresponde con una momento magnético de $2\mu_B$ (que esta de acuerdo con los datos experimentales), pasaríamos a una estructura con un grado de inversión de 0.75, en la interacción magnética entre los iones sería próxima a la representado por la hipótesis IV. Como según avanza el proceso de molienda, el momento magnético (en unidades μ_B) disminuye, podríamos pensar en que se modifica, únicamente, el acoplamiento entre los iones, sin que se modifique el grado de inversión, luego pasaríamos por las hipótesis (denotadas por V y VI). Esto sucede para tiempos inferiores a 15h de molienda para la Serie 4. A mayores tiempos de molienda, desde 15h hasta 130 h, se observa un aumento de la magnetización a saturación, lo que implicaría que nuevamente se modificara el grado de inversión, pasando a una espinela con $\delta=0.5$, con una configuración de los acoplamientos magnéticos denotada por la hipótesis XI. La disminución de la magnetización a saturación de las muestras con $t>174h$ podría también ser explicada, como consecuencia de la presencia de “SiO₂” debida a la contaminación que de los útiles de molienda, ya que se ha identificado, mediante DRX a temperatura ambiente. Esto significaría que la molienda mecánica, es capaz de modificar la distribución catiónica desde una estructura inversa a una mixta con $\delta=0.5$.

Para la SERIE 5:

Partiendo de una estructura inversa ($t=0h$ de molienda), hipótesis I, que se corresponde con una magnetización a saturación de 52.6 emu/g, al aumentar el tiempo hasta 25h se produce una brusca disminución, lo cual significaría que pasaríamos a una distribución catiónica con $\delta=0.75$, y los acoplamientos magnéticos planteados por las hipótesis V y VI. Para tiempos mayores a 25h, se observa un ligero aumento de m_s lo que significaría que disminuiríamos el grado de inversión a $\delta=0.5$. La disminución de m_s para las muestras molidas a $t>134h$ podría también deberse a la presencia de “SiO₂” debida a la contaminación durante el proceso de molienda [150].

Tabla IV.6-V.- Diferentes hipótesis de distribuciones catiónicas en la estructura espinela, variando el grado de inversión, δ , los acoplamientos magnéticos, el momento magnético por celdilla unidad.

HIPÓTESIS	δ	(Cationes) _t	(Cationes) _o	Mom. magn./ μ_B
I	1	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \\ \text{Fe}_4 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_4 & \text{Ni}_4 \end{array} \right)$	2
II	0.75	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_3 & \text{Ni} \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_5 & \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	3.5
III	0.75	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_3 & \text{Ni} \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{ccc} \xleftarrow{3+} & \xleftarrow{2+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_5 & \text{Ni} & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	2.5
IV	0.75	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_3 & \text{Ni} \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_5 & \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	1.5
V	0.75	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_3 & \text{Ni} \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{ccc} \xleftarrow{3+} & \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_4 & \text{Fe} & \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	1
VI	0.75	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_3 & \text{Ni} \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_5 & \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	0.5
VII	0.5	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_6 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	7
VIII	0.5	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_6 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	6
IX	0.5	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_6 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	5
X	0.5	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{ccc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_4 & \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	2
XI	0.5	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{ccc} \xrightarrow{3+} & \xleftarrow{3+} & \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_4 & \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	1
XII	0.5	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_2 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_6 & \text{Ni}_2 \end{array} \right)$	1
XIII	0.25	$\left(\begin{array}{cc} \xrightarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe} & \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \xleftarrow{3+} & \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_7 & \text{Ni} \end{array} \right)$	5.5

XIV	0.25	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \quad \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe} \quad \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \quad \xleftarrow{3+} \quad \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_4 \quad \text{Fe}_3 \quad \text{Ni} \end{array} \right)$	2
XV	0.25	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \quad \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe} \quad \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \quad \xleftarrow{3+} \quad \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe}_4 \quad \text{Fe}_3 \quad \text{Ni} \end{array} \right)$	1.5
XVI	0.25	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \quad \xrightarrow{2+} \\ \text{Fe} \quad \text{Ni}_3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \quad \xleftarrow{3+} \quad \xleftarrow{2+} \\ \text{Fe}_4 \quad \text{Fe}_3 \quad \text{Ni} \end{array} \right)$	1
XVII	0	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{2+} \\ \text{Ni}_4 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{3+} \quad \xleftarrow{3+} \\ \text{Fe}_4 \quad \text{Fe}_4 \end{array} \right)$	2

Existen trabajos experimentales en los cuales la magnetización a saturación es, únicamente, de 8.6 emu/g [166] cuando se preparan nanopartículas de NiFe_2O_4 mediante ondas de impacto, mientras que otros autores dan como valor 50 emu/g [148]. La magnetización a saturación, a temperatura ambiente, cuando es preparada por reacciones de estado-sólido o por métodos de aerogel de plasma es 36 emu/g o 19 emu/g, respectivamente [167]. Esto significa que la presencia de posibles estados amorfos, ya en los precursores, ya en el polvo final, producen una disminución de la magnetización a saturación.

En trabajos realizados sobre la ferrita de Ni sustituida por iones Zn, se observa que la magnetización a saturación disminuye según aumenta el contenido de Zn, no-magnético. Esto se explica en base a un debilitamiento de las interacciones entre iones en las posiciones A-A, A-B y B-B, las cuales dependen de la distribución catiónica entre los iones magnéticos y no-magnéticos de los sitios A y B.

Si evaluamos la relación entre el campo coercitivo y el TDC, calculado mediante la F-S, para las series molidas correspondientes a NiFe_2O_4 , podemos observar, Figura IV.6-19, que disminuciones del TDC implican aumentos en el campo coercitivo como ocurría en la ferrita de magnesio.

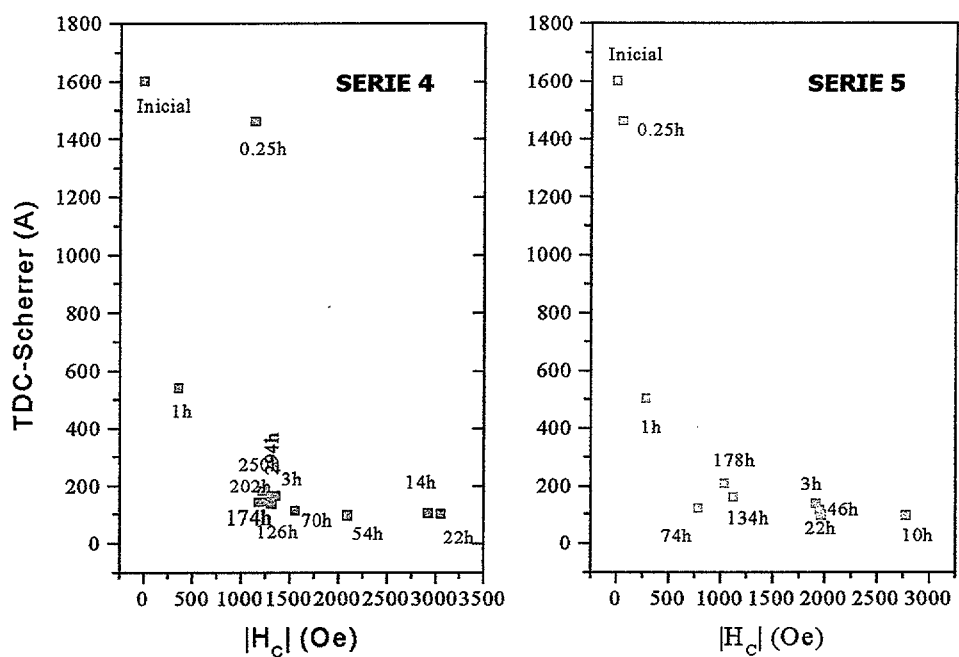


Figura IV.6-19.- Relación entre el TDC, calculado mediante la F-S, y el campo coercitivo para las muestras correspondientes a NiFe_2O_4 .

IV.6.4 Conclusiones Parciales

Las conclusiones, en cuanto al análisis de la influencia de la molienda mecánica en las propiedades magnéticas para las ferritas de magnesio y níquel son:

- * A partir de las curvas de histéresis a 5K podemos determinar la magnetización a saturación durante el proceso de molienda, y así determinar la distribución catiónica en la espinela de Mg.
- * Para la ferrita NiFe_2O_4 se producen fuertes variaciones en la magnetización a saturación, que implica cambios importantes en la distribución catiónica de la espinela inversa, ya que podrían formarse más de dos subretículos magnéticos.
- * En la ferrita MgFe_2O_4 , a bajos tiempos de molienda no se modifica la distribución catiónica manteniéndose constante la m_s ; para altos tiempos se produce una ligera disminución de la m_s que es debida a la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- * La influencia de la molienda la distribución catiónica en NiFe_2O_4 es importante desde el inicio del proceso, ya que se producen cambios muy bruscos en la m_s a 1h. Esto implica cambios en los acoplamientos magnéticos y la posible creación de múltiples subretículos magnéticos.

- * La evolución del campo coercitivo durante el proceso de molienda a partir de las curvas de histéresis a 5K, muestra un aumento según disminuye el TDC para la ferrita de magnesio.
- * Teniendo en cuenta el relativo valor de alta coercitividad (superior a 400Oe), este material es potencialmente interesante como material magnético duro.

IV.7 Distribución Catiónica durante la

Molienda Mecánica

Tal y como se explica en el Apartado VIII.1 del anexo, se han evaluado las posibles variaciones de la distribución catiónica, como consecuencia del proceso de molienda, en la ferrita de magnesio y níquel mediante la técnica de DRX. Existen trabajos recientes que determinan la distribución catiónica en base a la intensidad de los máximos de difracción [178], tales como ferritas de litio sustituidas [179]; otros, basados en ferritas $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [172].

Se han tomado como referencia los máximos de difracción correspondientes a (220) y (400), y se ha evaluado la variación en la intensidad integrada, para muestras molidas a diferentes tiempos y en distintas condiciones, tanto para la ferrita de magnesio como para la del níquel.

Además se ha intentado determinar la temperatura de cristalización, a partir del estrechamiento que se debe observar en los máximos de difracción durante el ciclo térmico [173].

IV.7.1 Ferrita de Magnesio

La distribución catiónica de la ferrita de magnesio correspondiente a la Serie 3 se ha evaluado mediante DRX a alta temperatura. Se han analizado dos muestras, una, a bajos tiempos de molienda, 2h, y otra después de 12h. Se ha elegido la muestra de 14h, ya que a partir de las medidas de magnetismo a bajas temperaturas, se observa una disminución de la magnetización a saturación para tiempos superiores a 12h que puede estar relacionado con un cambio en la distribución catiónica en la estructura espinela.

En las Figura IV.7-1 y Figura IV.7-2 se muestra la evolución de los patrones de difracción de la Serie 3 a 2h y 14h a distintas temperaturas. Se puede observar como los patrones de difracción correspondientes a la muestra de 2h, para las mismas temperaturas, son todos más estrechos que los correspondientes a 14h. No se observa ningún cambio apreciable en cuanto a la intensidad relativa de los máximos de difracción analizados, ni ningún proceso de cristalización que disminuyera el ensanchamiento de los máximos de difracción.

En los patrones de difracción de la Serie 3 molida durante 14h, se observa el pico de difracción correspondiente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, debido a la descomposición de la ferrita: Se observa como la intensidad relativa del máximo de difracción (220) respecto a (400), es menor que para la muestra molida durante 2h. Esto es interpretado como una disminución del grado de

inversión en la muestra de 14h respecto al de la muestra inicial. Durante el tratamiento térmico a alta temperatura, no se detectan cambios en la intensidades relativas de (400) y (220), lo cual nos indica que no se produce, o no se detecta, ninguna redistribución hacia estados magnéticos más estables.

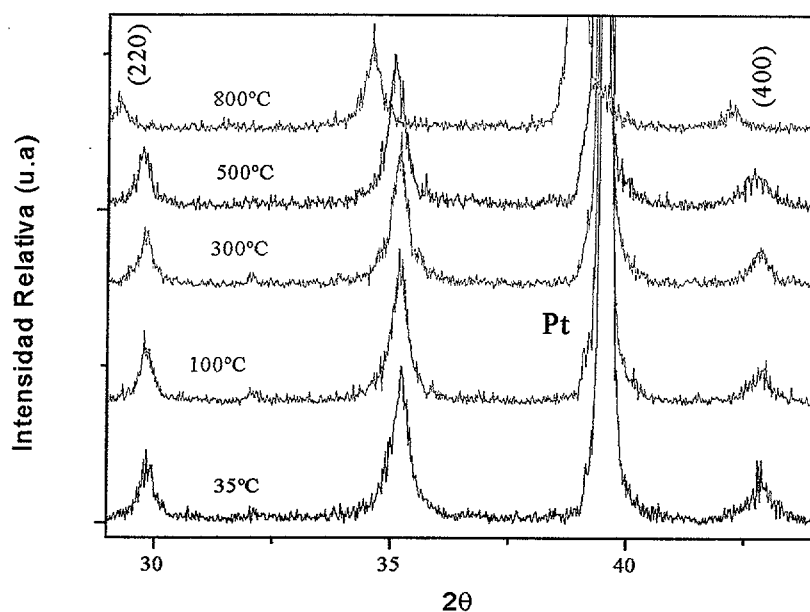


Figura IV.7-1.- Patrones de difracción de RX para MgFe_2O_4 a distintas temperaturas para la Serie 3 molida durante 2h.

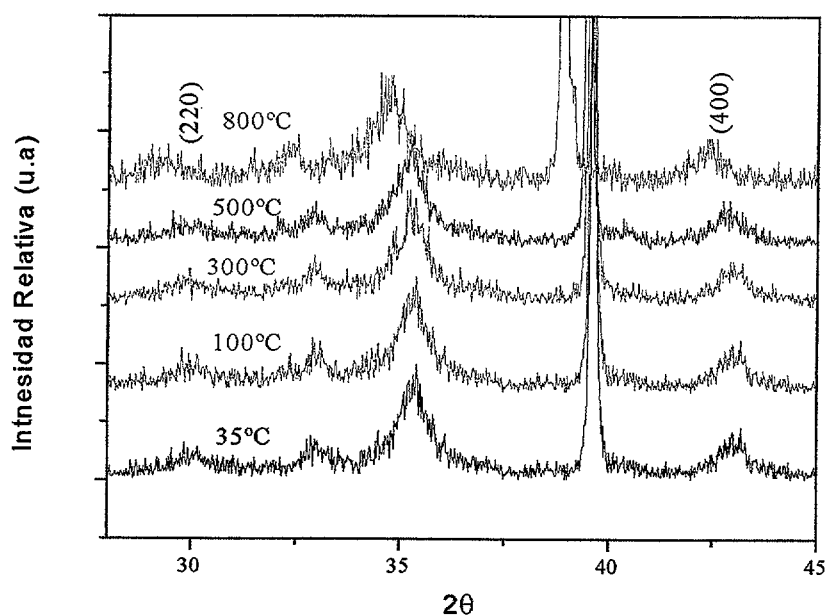


Figura IV.7-2.- Patrones de DRX para la muestra molida durante 14h correspondiente a la Serie 3.

IV.7.2 Ferrita de Níquel

Para la serie 4, correspondiente a NiFe_2O_4 se han elegido 4 muestras (inicial, 22h, 70h y final) durante el proceso de molienda para evaluar, mediante los diagramas de DRX de alta temperatura, si se habían producido cambios en la distribución catiónica respecto a la distribución de espinela inversa, que es la de partida.

En la Figura IV.7-3 se presenta la evolución de los difractogramas de NiFe_2O_4 inicial durante el tratamiento térmico hasta 800°C . Se puede observar que no existe ningún cambio apreciable en cuanto las intensidades de los máximos de difracción correspondientes a (220) y (400), lo cual es lógico ya que no ha sido sometida al proceso de molienda que modificara la distribución catiónica respecto a la espinela inversa, o casi totalmente inversa.

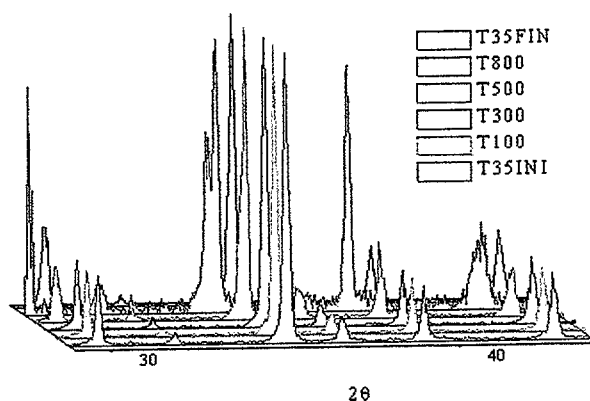


Figura IV.7-3.- Evolución de los patrones de difracción para la serie 4, correspondiente a NiFe_2O_4 inicial (sin moler) durante el experimento con la cámara de alta temperatura. Se observa que no se producen cambios en las intensidades de los picos de 30.3° y 43.3° , lo cual nos indica que no hay redistribuciones catiónicas en la espinela inversa a pesar del tratamiento térmico.

En la muestra de 22h (Figura IV.7-4) de la Serie 4 se observa como todos los difractogramas tienen una resolución inferior respecto a la muestra inicial. Los máximos de difracción son más anchos y con menos intensidad, como consecuencia del proceso de molienda. Durante el programa de temperaturas, incluso a 800°C , no se observa aparentemente ningún proceso de cristalización, ya que no disminuye la anchura de los máximos de difracción. Tampoco se observan variaciones en la intensidad relativa de los máximos de difracción (220) y (400), lo cual, nos indicaría que no se producen redistribuciones catiónicas a nivel estructural durante el tratamiento térmico. En los patrones de DRX se observa un cambio en cuanto a la intensidad relativa de los picos en cuestión, ya que es más intensa la reflexión (400) que la (220) en contraposición con las intensidades relativas correspondientes a NiFe_2O_4 (JCPDS

44-1485). El hecho de que las intensidades de las reflexiones estén cambiadas nos hace pensar que se han producido cambios en la distribución catiónica respecto a la muestra inicial, y además, al no observarse cambios durante el tratamiento térmico, que éstos son irreversibles. Esta inversión de intensidades es más evidente en las muestras molidas durante 70h (Figura IV.7-5) y 178h. Además, durante el tratamiento térmico no se observan cambios entre las intensidades relativas, con lo cual podríamos concluir que no existen redistribuciones catiónicas reversibles.

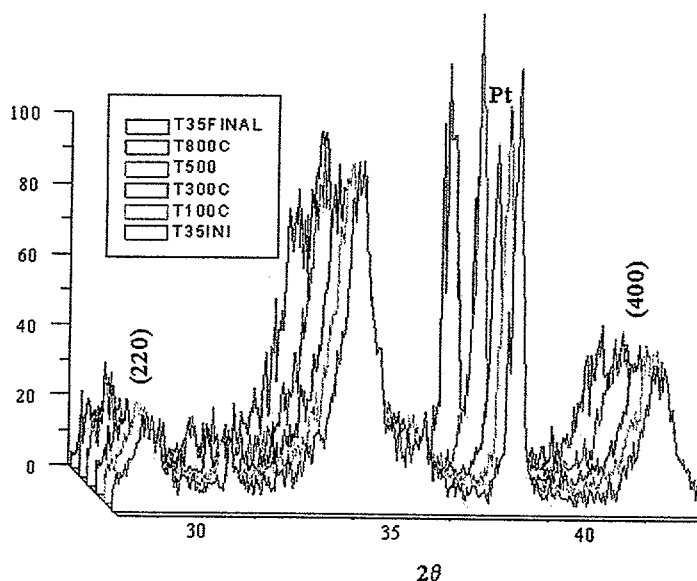


Figura IV.7-4.- Evolución de los patrones de difracción de la ferrita de níquel correspondiente a la Serie 4 molida durante 22h. No se observan variaciones en la intensidad de los máximos de difracción que nos podrían indicar redistribuciones catiónicas hacia la distribución más estable, que es la inversa.

Para la muestra correspondiente a la serie 5 molida 0.25h, se observa, en la Figura IV.7-6, el hecho de que no se producen cambios en las intensidades de los máximos de difracción (220) y (400), implica que tampoco haya cambios en la distribución catiónica durante el tratamiento térmico, hecho concordante con los datos magnéticos obtenidos a 5K. Esto es debido a que el tiempo de molienda de sólo 0.25h, no ha sido capaz de producir cambios en la distribución catiónica.

Al comparar las intensidades de los máximos de difracción (220) y (400) de las muestras, correspondientes a la Serie 5, a diferentes tiempos de molienda, 0.25, 22 y 178h a 35°C, se observa una inversión de la intensidad, lo cual debe ser indicativo de cambios a nivel catiónico. A 22h y 178h, la intensidad integrada es mayor para la reflexión (400) frente al (220), contrariamente a lo que sucede con la muestra de 0.25h.

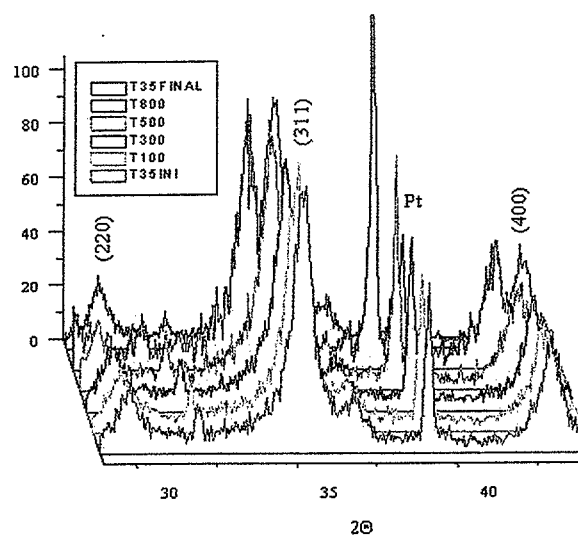


Figura IV.7-5.- Evolución de los patrones de difracción para la muestra de la Serie 4 molida durante 70h. Tampoco se observan variaciones evidentes en la intensidad de los máximos de difracción (220) y (400).

Si analizamos los datos de la Serie 5 molida durante 178h durante el tratamiento térmico, éstos no son concluyentes, ya que debido a la calidad de los difractogramas no se pueden extraer conclusiones relevantes.

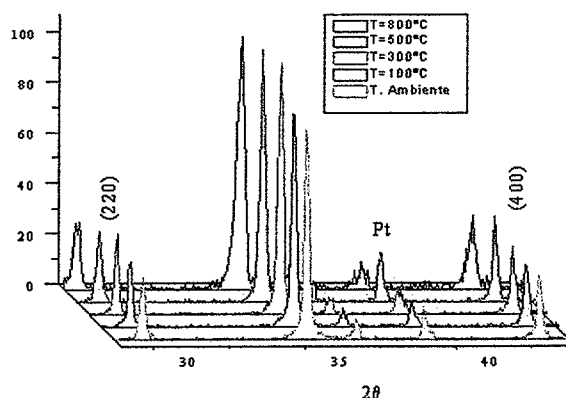


Figura IV.7-6.- Evolución de los patrones de difracción durante el tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 800°C para la ferrita de níquel correspondiente a la Serie 5 molida durante 0.25h.

El hecho de que no observen cambios en la relación entre las intensidades con el tiempo durante el tratamiento térmico nos hace pensar que los cambios en la distribución catiónica producidos por la molienda mecánica no son reversibles (Tabla IV.7-I). Los cambios en las intensidades de los máximos de difracción están de acuerdo con lo observado a partir de las curvas de histéresis, en las que se observaron importantes cambios en la magnetización a saturación.

Tabla IV.7-L.- Variación de las intensidades de las reflexiones (220) y (400) durante el tratamiento térmico para la Serie 5.

SERIE	Tiempo Molienda (h)	Temperatura (°C)	I ₍₂₂₀₎	I ₍₄₀₀₎	I _{(400)/I₍₂₀₀₎}
5	0.25	35	106	91	0.8
		100	103	88	0.8
		300	91	76	0.8
		500	75	79	1
		800	27	28	1
	22	35	9	17	1.9
		100	9	17	1.9
		300	10	17	1.7
		500	6	13	1.7
		800	6	11	1.8
	178	35	16	35	2.2
		100	15	30	2
		300	14	25	1.8
		500	11	19	1.7
		800	5	6	1

IV.7.3 Conclusiones Parciales

Las conclusiones más importantes después del análisis realizado son:

- No es posible detectar cristalizaciones de las muestras molidas de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 a partir de la técnica de DRX a alta temperatura, ya que no se observan estrechamientos de los máximos de difracción.
- Se observan cambios en las intensidades de los máximos de difracción (220) y (400) para la ferrita de níquel a altos tiempos de molienda, debidos a modificaciones en la distribución catiónica. Éstas no son reversibles, ya que no evolucionan hacia la distribución original durante el tratamiento térmico a alta temperatura.

IV.8 Microscopía Electrónica de Barrido

Los cambios morfológicos y composicionales que se producen durante los procesos de mecano-síntesis y molienda mecánica se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía dispersada (EDS). Así mismo se ha estimado el nivel de contaminación a nivel superficial de los procesos de molienda.

IV.8.1 Mecanosíntesis

IV.8.1.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.8-1 se muestra una micrografía obtenida con el detector BSE de la muestra después de 200h correspondiente a la Serie A4. La muestra está constituida por partículas de diversos tamaños: desde partículas muy pequeñas, 2-3 μ m formadas de la fractura de otras más grandes, y partículas de mayor tamaño 15 μ m formadas por la aglomeración de las primeras. No existe diferencia de contraste, lo que implicaría la existencia de una única fase. El análisis semicuantitativo realizado en diferentes puntos de la muestra resultó ser Mg:Fe:O=1:4.7:5.6, que no se corresponde con el esperado (Mg:Fe:O=1:2:4) según DRX (Figura IV.1-5, pag. 82) en el que, únicamente, se identifican máximos de difracción correspondientes a la ferrita de MgFe_2O_4 . La posible razón de esta discrepancia en los porcentajes atómicos puede explicarse: por la contaminación proveniente de los útiles de molienda, ya que es acero inoxidable el material de las bolas y la vasija. Esto se confirma mediante el análisis por EDS realizado sobre las muestras a diferentes tiempos de molienda (Tabla IV.8-I) donde se detecta la presencia de Ni y Cr (Figura IV.8-2). Se han analizado 4 zonas por cada muestra y se ha hecho la media. Tal y como se puede ver, el porcentaje atómico Mg:Fe=1:2, se mantiene hasta las 66 horas de proceso, a partir del cual la contaminación comienza a ser importante, aumentando casi de manera lineal con el tiempo (Figura IV.8-3). El hecho de que en el análisis termogravimétrico, se detectara una pérdida de peso (Figura IV.4-7, pag. 149) próxima al 5%, nos hace pensar que o bien es debida a H_2O o CO_2 adsorbido o bien que debido a que la técnica no sea capaz de distinguir por el grado de mezcla tan íntima que presentan las partículas después de 200 horas.

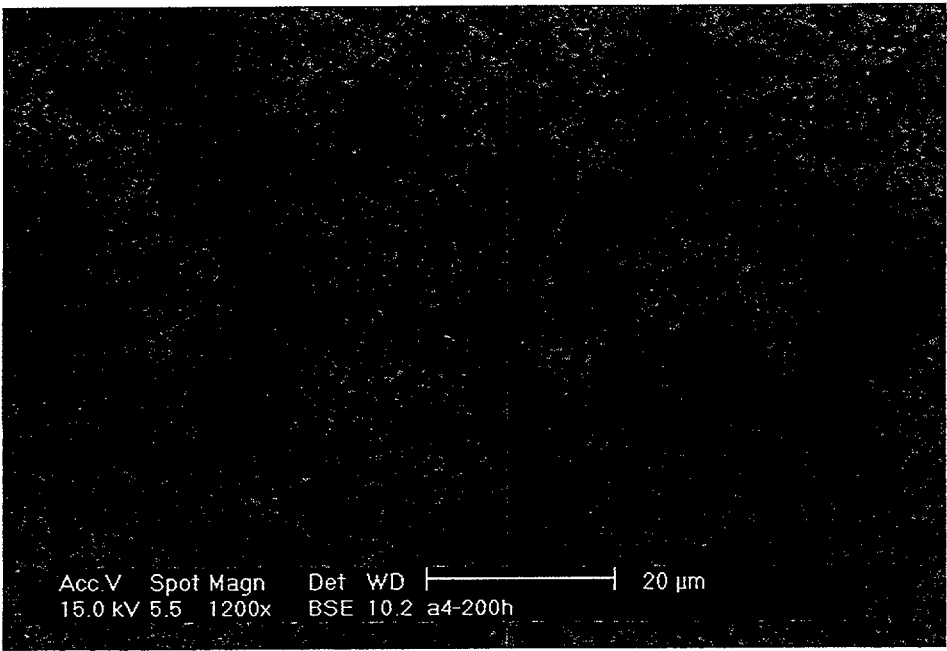


Figura IV.8-1.- Micrografía de BSE de muestra correspondiente a la Serie A4 después de 200h de molienda.

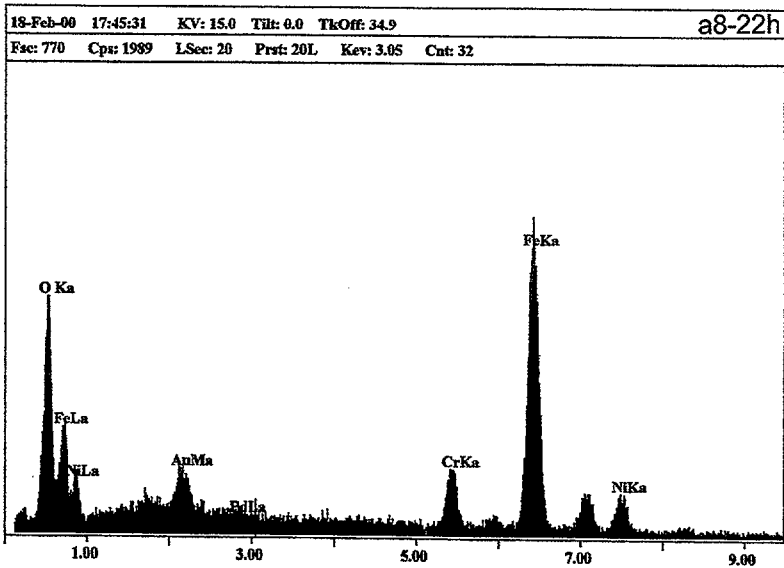


Figura IV.8-2.- Espectro EDS para la muestra A8 después de 22h.

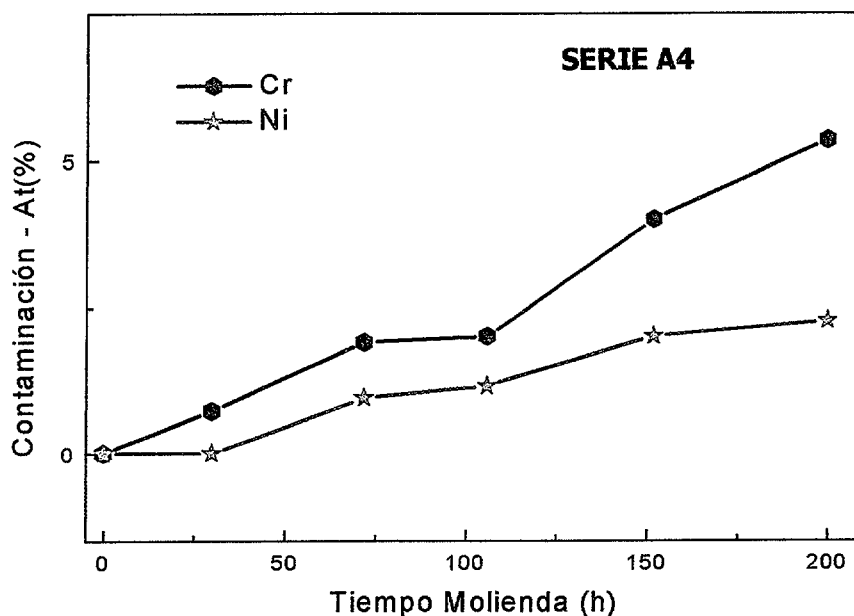


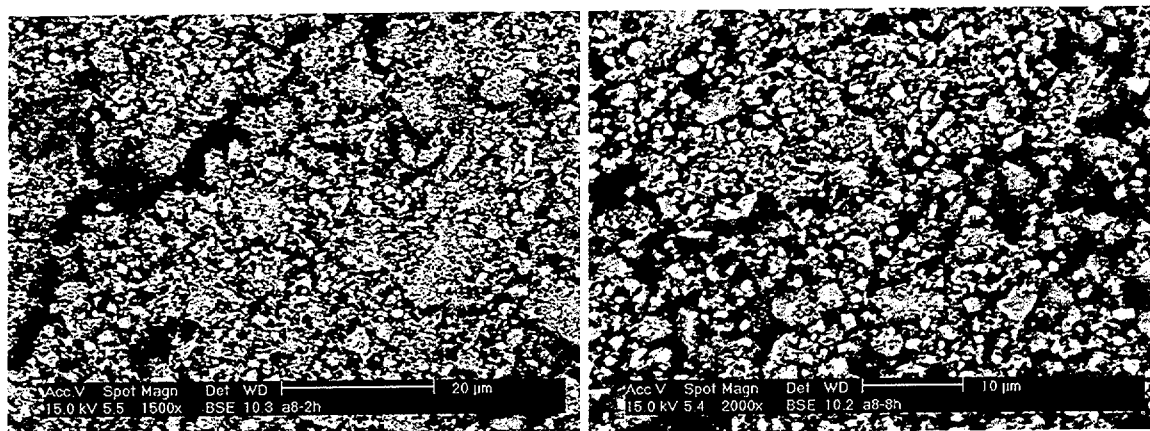
Figura IV.8-3.- Contaminación (en porcentaje atómico) de Cr y Ni en la Serie A4 en función del tiempo de molienda.

IV.8.1.2 Ferrita de Níquel

En la Figura IV.8-4 se muestran micrografías durante el proceso de mecano-síntesis correspondientes a la Serie A8 a distintos tiempos (3h, 8h y 22h). El tamaño medio de las partículas es de 5-6 μ m para la muestra de 3h. Según avanza el proceso, disminuye el tamaño de partículas hasta 1-2 μ m. En la muestra de 22h, se observan partículas aisladas grandes, que son debidas a los útiles de molienda (al realizar el análisis semicuantitativo daban altos contenidos en Fe-Cr), junto con partículas redondeadas de 1-2 μ m. En cuanto a la forma de las partículas individuales, inicialmente son poliedros con formas cúbicas, ($t=3h$) y al aumentar el tiempo, los aristas se suavizan, para finalmente tener formas muy redondeadas, y además se forman agregados. El hecho de que no existan diferencias de contraste en las imágenes BSE, a pesar de que la información obtenida por DRX (Figura-Anexo- VIII.2-5, pag. 297) y ATG (Figura IV.4-9) indican la presencia de los dos reactivos de partida, apunta a que los reactivos están tan íntimamente ligados que se requerirían mayores aumentos para poder ser distinguidos. Esta hipótesis viene reforzada por el hecho de que en los espectros EDS (Tabla IV.8-III) aparecen siempre los elementos de los reactivos.

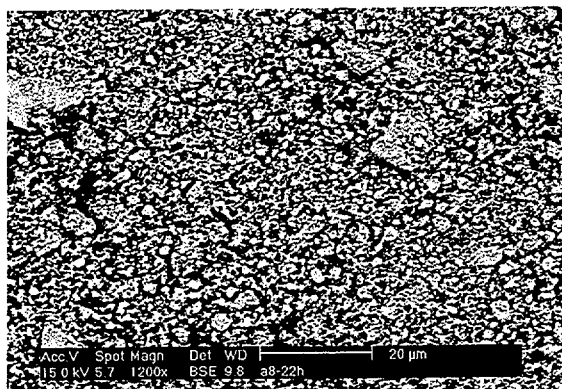
Tabla IV.8-I.- Porcentaje atómico (%) de los elementos presentes después del análisis por EDS realizado sobre la muestra correspondiente A4. (Con fondo aparecen los elementos provenientes de la contaminación debida al proceso de síntesis).

Tiempo Molienda (h)	Elementos	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4 (%)	Media (%)	Relación Atómica Mg:Fe:O
30	Mg	14.2	13.7	14.3	12.6	13.7(0.7)	1:2.1:3.2
	Fe	29.2	31.5	32.0	24.4	29.3(3.0)	
	O	54.3	52.2	49.1	58.9	43.6(0.5)	
	Cr	0.8	0.9	0.7	0.6	0.8(0.1)	
	Ni	--	--	--	--	--	
66	Mg	12.9	12.1	13.0	13.1	12.8(0.4)	1:3.4:3.7
	Fe	42.2	41.7	44.0	46.3	43.6(1.8)	
	O	53.6	46.5	46.2	44.2	47.6(3.6)	
	Cr	1.7	1.9	1.8	1.9	1.8(0.01)	
	Ni	1.0	0.9	1.0	0.8	0.9(0.01)	
106	Mg	12.7	12.4	12.7	13.4	12.8(0.4)	1:3.5:4.0
	Fe	51.5	39.7	38.9	52.4	45.6(6.3)	
	O	52.4	48.8	52.5	51.2	51.2(1.4)	
	Cr	2.2	2.6	2.5	2.7	2.5(0.2)	
	Ni	1.1	1.2	0.9	1.4	1.2(0.2)	
200	Mg	8.0	8.4	8.1	7.9	8.1(0.2)	1:4.7:5.6
	Fe	37.7	37.9	37.4	38.2	37.8(0.3)	
	O	45.3	45.2	44.9	45.8	45.3(0.3)	
	Cr	4.7	5.2	5.6	6.0	5.4(0.5)	
	Ni	2.2	2.4	2.1	2.2	2.2(0.1)	



a) 3h

b) 8h



c) 22h

Figura IV.8-4.- Micrografías de BSE de distintas muestras de la Serie A8 tomadas durante el proceso de mecano-síntesis a diferentes tiempos.

En la Tabla IV.8-II y Tabla IV.8-III se muestran los porcentajes atómicos de los elementos analizados en las muestras correspondientes a la Serie A7 y A8, respectivamente. Debido a que tanto el Ni como el Fe están presentes en la composición de la ferrita preparada, y de los útiles de molienda, se ha estimado la contaminación superficial determinando el porcentaje atómico de Cr. Se observa como para la Serie A8 e idénticos tiempos de molienda, el porcentaje de Cr es mayor consecuencia de una mayor RM_{b-p} . En las muestras a bajos tiempos de molienda, prácticamente se mantiene la relación Ni:Fe=1:2, mientras que a altos tiempos, la relación es casi el doble.

Tabla IV.8-II.- Porcentaje atómico (%) de los elementos presentes después del análisis semicuantitativo realizado sobre la muestra correspondiente A7 ($RM_{b-p}=30:1$). (Con fondo aparecen los elementos provenientes de la contaminación debida al proceso de síntesis).

Tiempo Molienda (h)	Elementos	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4 (%)	Media (%)	Relación Atómica Ni:Fe:O
3	Ni	18.2	18.7	18.3	18.6	18.5(0.2)	1:2.0:2.4
	Fe	37.2	37.5	38.0	38.4	37.8(0.5)	
	O	44.3	43.2	43.1	43.9	43.6(0.5)	
	Cr	0.4	0.5	0.4	0.6	0.5(0.1)	
8	Ni	14.9	16.4	15.8	17.1	16.1(0.8)	1:2.2:2.7
	Fe	33.2	35.2	36.0	33.9	34.6(1.1)	
	O	49.6	45.5	48.2	44.0	46.8(2.2)	
	Cr	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9(0.01)	
20	Ni	14.0	13.4	13.7	13.4	13.6(0.2)	1:2.8:3.3
	Fe	36.5	37.7	37.9	38.4	37.6(0.7)	
	O	45.4	44.8	44.5	46.2	45.2(0.6)	
	Cr	2.9	2.6	2.5	2.2	2.6(0.3)	
45	Ni	9.0	10.4	10.1	9.9	9.9(0.5)	1:4.1:4.3
	Fe	39.1	41.8	41.4	41.2	40.8(1.0)	
	O	44.3	40.2	42.9	43.0	42.6(1.5)	
	Cr	4.7	4.7	4.6	4.5	4.6(0.08)	

En la Figura IV.8-5 se muestran diferentes micrografías de BSE para muestras a 2 h, 15 h y 22 h correspondientes a la Serie A15 (molino vibratorio). Para la muestra de 2h se observan la coexistencia de partículas grandes con formas poliédricas con otras muy pequeñas aglomeradas sobre aquellas. El tamaño medio de las partículas grandes es de 20 μm . Las partículas grandes pudieran ser óxido de hierro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y las partículas aglomeradas hidroxicarbonato de níquel. En la micrografía no es fácil distinguir mediante el detector de retrodispersados las dos fases debidas a los reactivos iniciales. Se observa como según aumenta el tiempo de mecano-síntesis ($t=15\text{h}$) las partículas disminuyen su tamaño (5-10 μm), observándose un conjunto de partículas pequeñas muy aglomeradas. Además es imposible distinguir entre las fases existentes, aunque por DRX ya se detecta la formación de NiFe_2O_4 .

(Figura-Anexo- VIII.2-9, pag. 299). Esto es lógico ya que como consecuencia de la molienda se produce una homogeneización que dificulta la identificación de diferentes fases existentes. Para muestras con altos tiempos de mecano-síntesis, el tamaño de partícula no se observa inferior al observado para tiempos intermedios ($5\mu\text{m}$), distinguiéndose un conjunto de partículas de formas redondeadas muy aglomerados y algunas partículas, de formas asimétricas y poliédricas, de mayor tamaño, $15\mu\text{m}$, de SiO_2 debida al material del molino y las bolas. En este caso, es posible detectar la presencia de partículas de “ SiO_2 ”, tanto por la diferencia de contraste, como la diferente morfología y tamaño de las partículas.

Tabla IV.8-III.- Porcentaje atómico (%) de los elementos presentes después del análisis semicuantitativo realizado sobre la muestra correspondiente A8 ($\text{RM}_{b-p}=50:1$). (Con fondo aparecen los elementos provenientes de la contaminación debida al proceso de síntesis).

Tiempo Molienda (h)	Elementos	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4 (%)	Media (%)	Relación Atómica Ni:Fe:O
3	Ni	12.2	14.7	14.3	15.6	14.2(1.2)	1:2.4:3.5
	Fe	33.2	34.0	32.0	37.4	34.2(2.0)	
	O	56.3	48.2	50.1	46.9	50.4(3.6)	
	Cr	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8(0.01)	
7	Ni	14.9	15.4	15.3	15.2	15.2(0.2)	1:2.6:2.7
	Fe	39.2	40.2	41.0	38.9	39.8(0.8)	
	O	41.6	39.5	39.2	41.0	40.3(1.0)	
	Cr	2.6	2.7	2.0	2.8	2.5(0.3)	
22	Ni	10.4	9.7	10.7	9.4	10.1(0.5)	1:3.9:3.9
	Fe	39.5	39.7	38.9	39.4	39.4(0.3)	
	O	41.4	38.8	39.5	38.2	39.5(1.2)	
	Cr	5.2	5.6	5.7	5.5	5.5(0.2)	

En la Tabla IV.8-IV se presenta el resultado de los análisis por EDS. Durante el proceso, siempre se mantiene la relación atómica Ni:Fe=1:2. El único contaminante es el Si procedente del material de ágata (SiO_2) y su variación con el tiempo no es lineal.

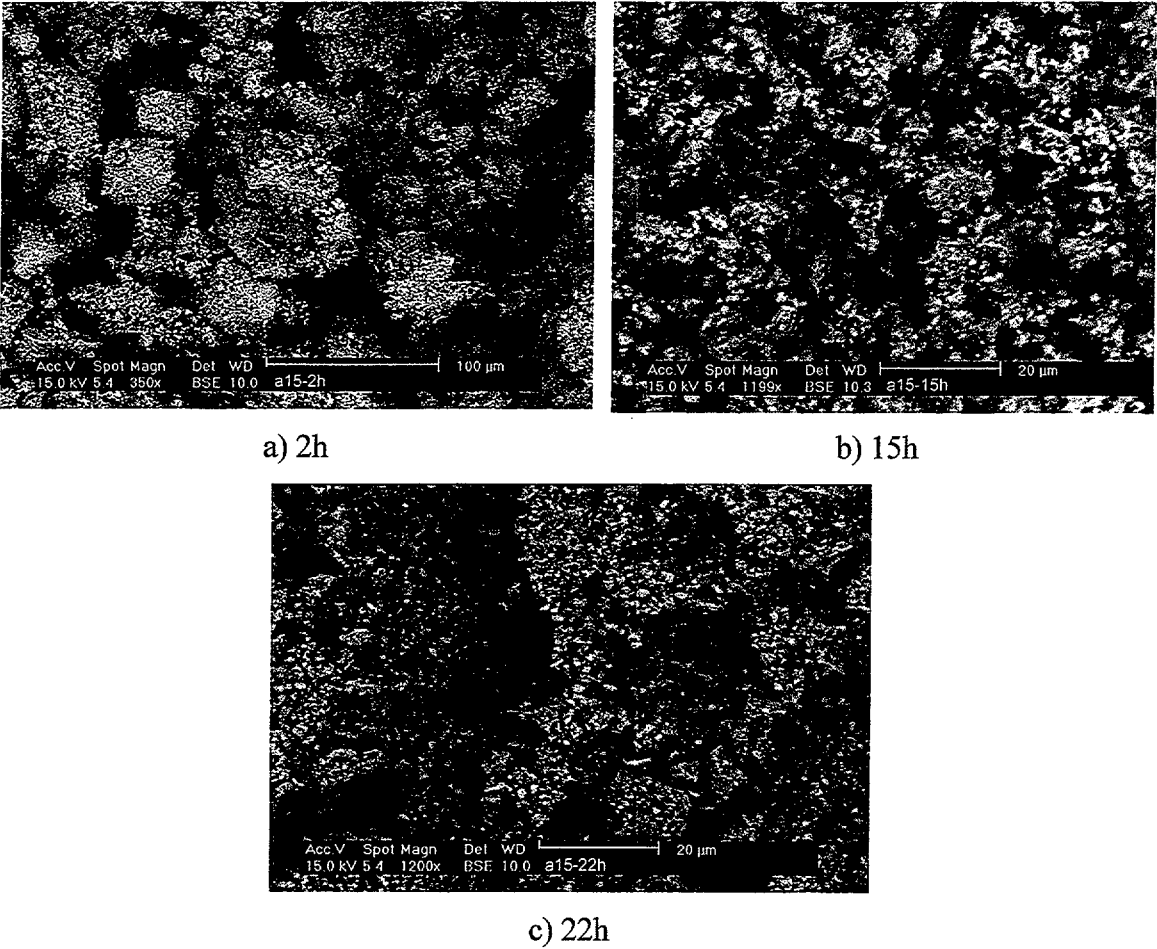


Figura IV.8-5.- Micrografías de BSE de la Serie A15 (molino vibratorio) tomadas a diferentes tiempos a) 2h, b) 15h y c) 22h durante el proceso de mecanosíntesis.

Tabla IV.8-IV.- Porcentaje atómico (%) de los elementos obtenido por EDS para la Serie A15 (molino vibratorio) durante el proceso de mecanosíntesis.

Tiempo Molienda (h)	Elementos	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4 (%)	Media (%)	Relación Atómica Ni:Fe:O
2	Ni	13.4	14.8	15.9	15.2	14.8(0.9)	1:2.0:3.6
	Fe	28.0	30.0	29.7	31.4	29.7(1.2)	
	O	57.3	53.2	53.3	50.9	53.7(2.3)	
	Si	0.8	0.9	0.8	1.2	0.9(0.2)	
10	Ni	15.8	19.3	16.3	17.6	17.3(1.4)	1:1.8:2.7
	Fe	30.2	31.2	36.0	26.9	31.1(3.3)	
	O	49.6	43.5	49.2	43.0	46.3(3.1)	
	Si	4.0	3.6	3.1	3.9	3.7(0.4)	
15	Ni	8.3	10.1	10.2	9.8	9.6(0.8)	1:2.1:4.6
	Fe	14.5	24.3	24.6	19.1	20.6(4.2)	
	O	53.4	39.8	40.5	44.2	44.4(5.4)	
	Si	23.9	22.6	21.7	25.2	18.4(9.2)	
22	Ni	5.5	5.4	4.1	5.1	5.0(0.6)	1:2.0:10.6
	Fe	11.1	9.8	9.4	10.2	10.1(0.6)	
	O	51.3	52.2	55.9	52.0	52.9(1.8)	
	Si	30.7	31.7	28.6	29.5	30.1(1.2)	

IV.8.2 Molienda Mecánica

IV.8.2.1 Ferrita de Magnesio

En la Figura IV.8-6 se observa, para la muestra inicial (a)) el predominio de partículas tridimensionales de forma octaédrica, -morfología usualmente aparecida en las ferritas de estructura espinela-. El tamaño de partículas es bastante irregular, observándose partículas desde 1-10 μm . Respecto a la detección de fases secundarias no se observan distintos contrastes, que indicaría la existencia de MgFe_2O_4 como única fase. Se ha realizado el análisis por EDS en distintas zonas de la muestra inicial obteniéndose una relación atómica de Mg:Fe:O:18:41:30 . Se puede observar como existe una relación atómica adecuada entre Mg:Fe de 1:2,3 próxima a la teórica de 1:2. La relación con el oxígeno no es la adecuada como consecuencia del bajo peso atómico y, por tanto, la inexacta semicuantificación de éste mediante la sonda de EDS. La relación atómica se mantiene durante todo el proceso de molienda. Con el avance del proceso de molienda, las partículas disminuyen su tamaño de forma evidente (b) y c)) pasando a tener tamaños inferiores a 1 μm . La forma poliédrica de las partículas se mantiene, pero se evidencia el inicio de formación de agregados. Para tiempos superiores, $t=22\text{h}$, el número de agregados es superior como consecuencia del pequeño tamaño de las partículas, y resulta imposible de distinguir la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ debido a la descomposición de MgFe_2O_4 como debería observarse a partir de los resultados obtenidos a partir de los diagramas de DRX.

En cuanto a la contaminación debida a los útiles de molienda se ha identificado la presencia de Si en las tres Series. En la Figura IV.8-7 se muestra la evolución del porcentaje atómico de Si con el tiempo para las tres Series con diferente $\text{RM}_{\text{b-p}}$. Se observa una clara relación entre el contenido en Si y la $\text{RM}_{\text{b-p}}$, ya que aumenta el contenido en silicio con altas $\text{RM}_{\text{b-p}}$. Además se observa que el fenómeno de la contaminación no es lineal.

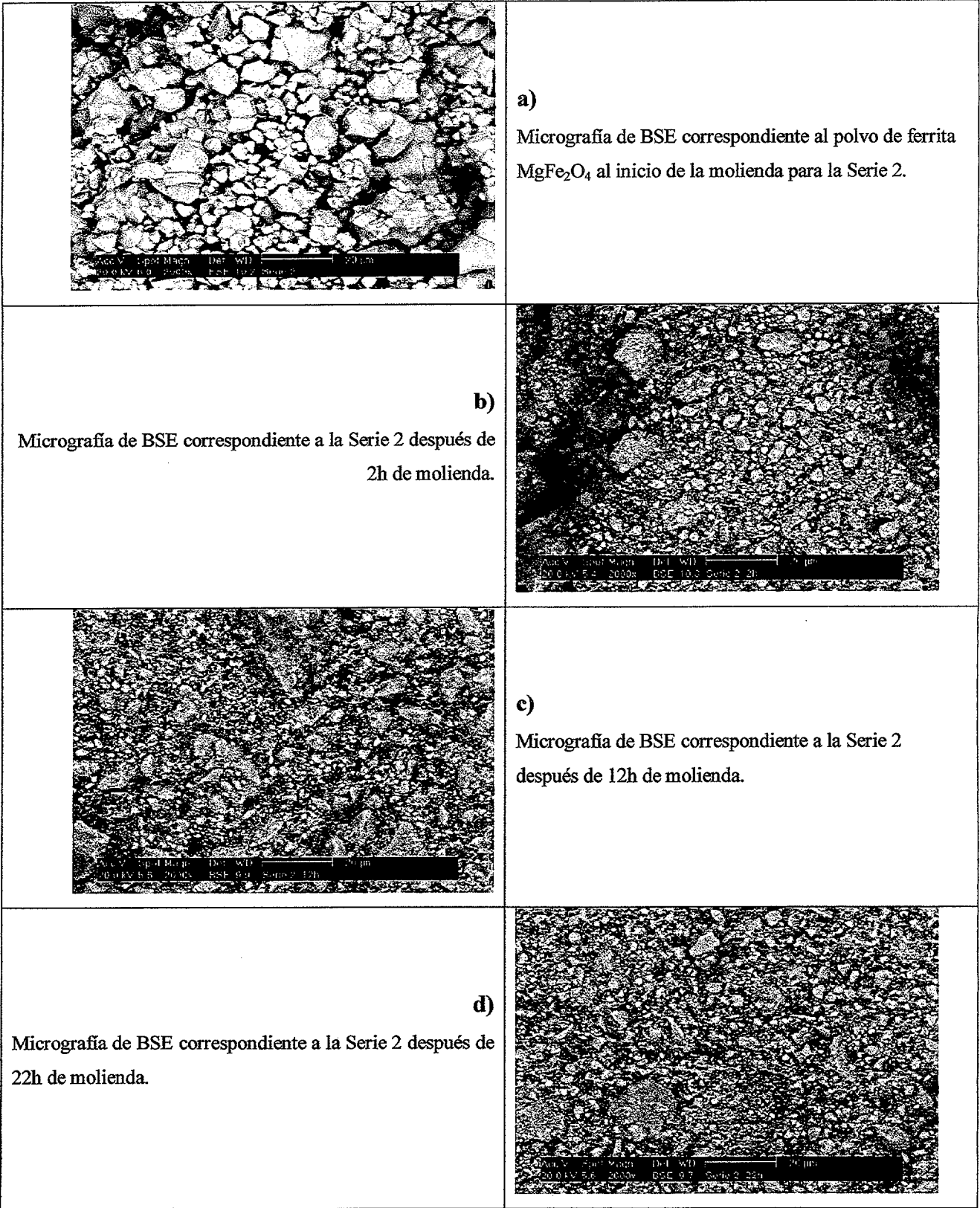


Figura IV.8-6.- Micrografías de BSE para la Serie 2 durante el proceso de molienda: a) polvo policristalino inicial, b) después de 2h, c) después de 12h y d) después de 22h.

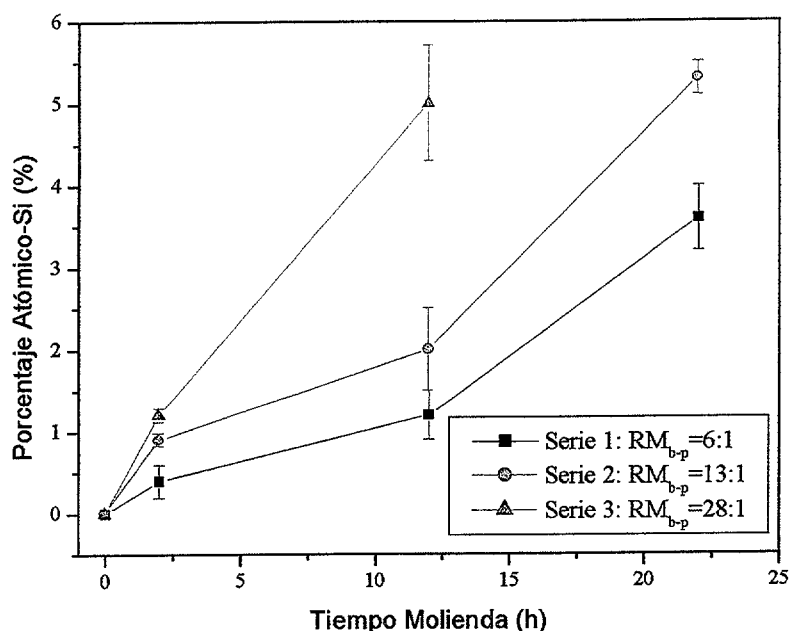


Figura IV.8-7.- Incremento de la contaminación de Si, en %, durante el proceso de amorfización para las tres Series con el tiempo.

IV.8.2.2 Ferrita de Níquel

En las micrografías de BSE (Figura IV.8-8) se muestra la evolución de la morfología entre las muestras inicial (0,25h) y final ($t=294h$) correspondiente a la Serie 4. Todas ellas están realizadas con el mismo número de aumentos (2000x). Se ha utilizado el detector de electrones retrodispersados (BSE) para distinguir las distintas fases mediante diferencia de contraste. En la muestra inicial (a), se observan partículas relativamente pequeñas, junto con partículas con formas poliédricas regulares de mayor tamaño. Según va aumentando el tiempo ($t=70h$), las partículas de mayor tamaño se han fragmentado pudiéndose todavía distinguir partículas con formas poliédricas (b) en las que se aprecian las caras de fractura. Para las muestras correspondientes a tiempos superiores ($t=146, 174$ y 294 horas) ya es difícil distinguir las partículas individualmente las unas de las otras, como consecuencia de la aglomeración de las partículas durante el proceso de molienda. Además, conforme aumenta el tiempo de molienda, la forma de las partículas varía, pasando a ser más redondeadas como consecuencia de los impactos contra el medio de molienda, redondeando las aristas de las caras de fractura. En ninguna de las muestras analizadas durante el proceso de molienda, no se ha podido detectar fases secundarias, NiO y SiO₂ (proveniente de la contaminación) ni incluso en aquellas muestras en las cuales los patrones de DRX indicaban la presencia de SiO₂.

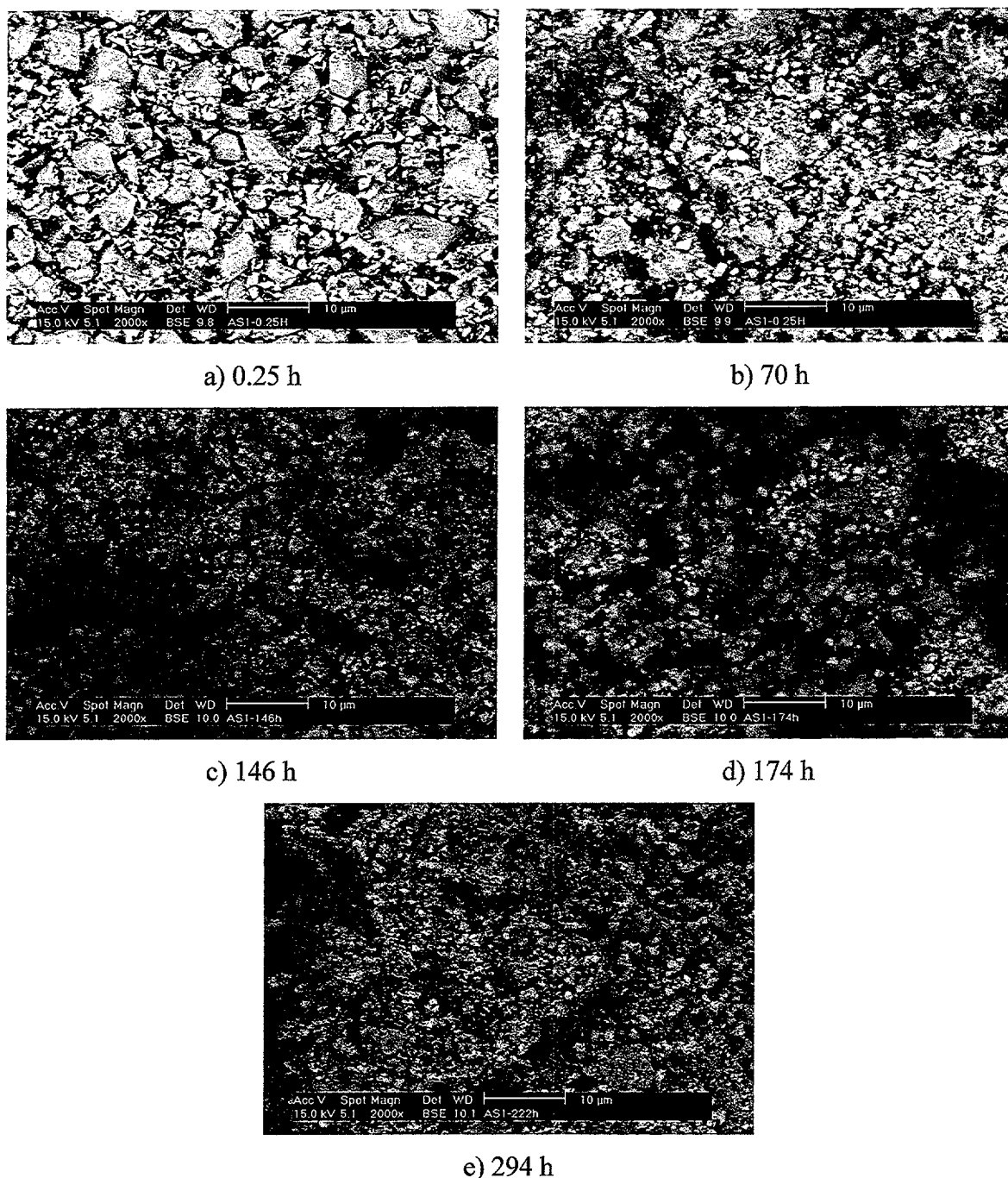


Figura IV.8-8.- Micrografías de BSE de distintas muestras de la Serie 4 tomadas a diferentes tiempos durante el proceso de molienda a) $t=0.25$ h, b) 70 h, c) 146 h d) 174 h y e) 294 horas.

Los resultados del análisis semicuantitativo de las muestras correspondientes a la Serie 4 elegidas durante el proceso de molienda se han recogido en la Tabla IV.8-V. Para cada una de las muestras se han identificado los siguientes elementos. Fe, Ni y O (composición de NiFe_2O_4), y Si, procedente de la contaminación debida al proceso de molienda. Para cada una de la muestras, se han elegido al azar diferentes zonas, y sobre cada una de ellas se ha realizado el microanálisis. Durante todo el proceso de molienda se mantiene la relación $\text{Ni}:\text{Fe}=1:2$ (Tabla IV.8-V). En cambio, la relación con el oxígeno no se cumple, lo cual no es

extraño, ya que esta técnica no es muy sensible a la cuantificación de elementos ligeros. Se observa como el porcentaje atómico del Si aumenta durante el proceso de molienda, como consecuencia del propio proceso de molienda. Se detecta la presencia de silicio (porcentaje atómico próximo a 0.6%) desde el inicio del proceso de molienda ($t=0.25h$), aumentando su valor en horas posteriores, hasta 25.5% atómico después de 294h.

Tabla IV.8-V.- Porcentaje atómico (%) de los elementos para la Serie 4 analizada en diferentes zonas, junto con la media, entre paréntesis la desviación estándar.

Tiempo Molienda (h)	Elementos	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4 (%)	Media (%)	Relación atómica Ni:Fe:O
0.25	Ni	17.7	17.1	19.9	14.7	17.4(1.8)	1:2.2:2.5
	Fe	39.4	41.2	36.0	33.5	37.5(3.0)	
	O	42.3	41.1	43.5	46.2	43.3(1.9)	
	Si	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6(0.01)	
70	Ni	17.1	15.0	14.8	16.5	15.9(1.0)	1:2.1:2.6
	Fe	36.2	30.8	32.6	32.0	32.9(2.0)	
	O	39.8	43.0	41.5	42.3	41.7(1.2)	
	Si	5.7	6.2	6.0	6.2	6.0(0.2)	
146	Ni	11.9	11.4	11.5	11.6	11.6(0.2)	1:2.0:4.1
	Fe	24.4	23.3	23.0	23.7	23.6(0.5)	
	O	46.7	47.6	47.9	47.0	47.3(0.5)	
	Si	12.7	13.3	13.4	13.0	13.1(0.3)	
174	Ni	14.4	11.4	12.2	10.8	12.2(1.4)	1:2.2:3.6
	Fe	35.9	23.5	26.1	21.3	26.7(5.6)	
	O	32.1	48.7	45.2	47.6	43.4(6.6)	
	Si	11.4	13.6	14.3	15.2	13.6(1.4)	
222	Ni	10.1	10.3	11.7	10.6	10.7(0.6)	1:2.1:4.4
	Fe	19.5	21.9	25.3	24.7	22.9(2.3)	
	O	49.7	48.3	41.9	48.4	47.1(3.0)	
	Si	18.0	18.0	19.1	18.7	18.5(0.5)	
294	Ni	6.1	5.9	6.8	6.6	6.4 (0.4)	1:1.8:8.3
	Fe	12.2	11.3	12.6	11.0	11.8(0.6)	
	O	53.1	53.8	51.6	52.7	52.8(0.8)	
	Si	24.9	26.4	25.8	25.0	25.5(0.6)	

Para la Serie 5 se han analizado cuatro muestras a diferentes tiempos de molienda (0.25h, 126h, 142h y 178h). Las micrografías, tomadas a los mismos aumentos (2000x) aparecen en la Figura IV.8-9. En la micrografía correspondiente a 0.25h (a)), se puede apreciar la presencia de partículas grandes junto a otras partículas más pequeñas, debidas a las primeras fracturas de estas partículas grandes. Conforme aumenta el tiempo de molienda, las partículas van reduciendo su tamaño (micrografía b)) hasta que como consecuencia de la aglomeración se observa la presencia de partículas más grandes (t=178h). Se observa un cambio en la forma de las partículas durante el proceso de molienda, inicialmente la forma de las partículas es poliédrica, con aristas muy bien definidas, mientras que la forma para las muestras finales es mucho más redondeada. En ninguna de las muestras, hemos detectado una diferencia de contraste asociada a la presencia de fases secundarias procedentes de la descomposición de la ferrita, o debidas a la contaminación por el desgaste de los útiles de molienda. Sin embargo, la superficie de las partículas aparecen contaminadas ya que la línea asociada al Si está presente en los espectros EDS. Se puede observar (Tabla IV.8-VI) como el porcentaje de Si aumenta de forma importante con el tiempo de molienda. La cantidad es tan elevada como consecuencia de las características de la técnica, de tal forma que, al ser superficial, estamos sobrevalorando el contenido total de Silicio.

Respecto al resto de los elementos encontrados en el espectro EDS, decir que son los correspondientes a la ferrita de níquel, donde se mantienen siempre durante todo el proceso de molienda la relación Ni:Fe=1:2. Sin embargo, la relación atómica respecto al oxígeno, se ve incrementada durante el proceso. Esto es como consecuencia del aumento de Si en forma de SiO₂ en la superficie.

Para la Serie 6, se han analizado cuatro muestras durante todo el proceso de molienda: inicio del proceso (t=0.25h), final (210h), y dos intermedias (t=70h y 142h). En la Figura IV.8-11 se recogen las micrografías de las muestras analizadas. En la micrografía correspondiente a 0.25h presenta una tamaño de partícula mucho menor en comparación con las muestras correspondientes a la Serie 4 y Serie 5 Figura IV.8-8:a) y Figura IV.8-9:a) aún cuando el tiempo de molienda transcurrido es el mismo en todas las series. Esta disminución de tamaño podría ser consecuencia de una molienda mucho más energética cuando se emplea el molino vibratorio. Durante el proceso de molienda se observa como en el inicio del mismo, se distinguen partículas muy pequeñas, de formas muy redondeadas, y para la muestra de 70h, ya se observa como debido al fenómeno de la aglomeración, no se pueden distinguir

partículas individuales. Mediante la técnica de DRX, se identificó la presencia de SiO_2 después de 114h. Se analizaron las muestras correspondientes a 142h y 210h, para ver si era posible distinguir entre las partículas de SiO_2 y NiFe_2O_4 . En la muestra correspondiente a 210h (Figura IV.8-10) se pueden apreciar partículas de diferente contraste, forma y tamaño, que al ser analizadas mediante EDS, se determinó que eran de SiO_2 .

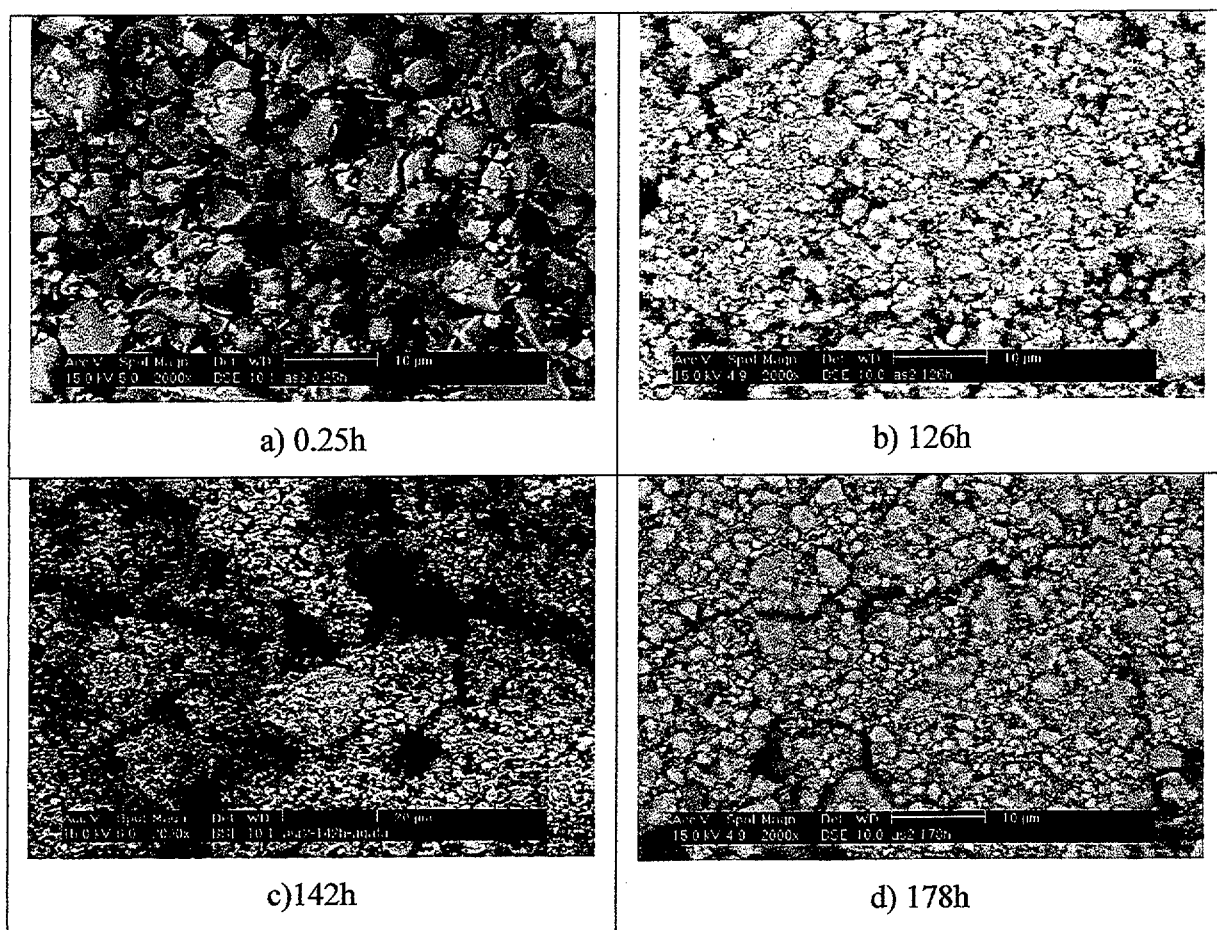


Figura IV.8-9. Micrografías de BSE para la Serie 5 a distintos tiempos (a) 0.25h, b) 126h, c) 142h y d) 178h.).

En la Tabla IV.8-VII se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en las muestras molidas correspondientes a la Serie 6 durante el proceso de molienda realizado en molino vibratorio con material de ágata.

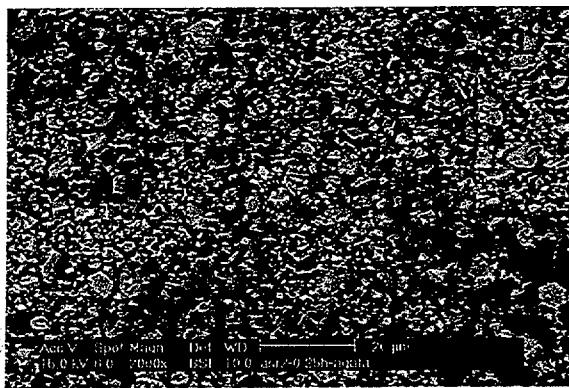


Figura IV.8-10.- Partícula de óxido de silicio, SiO₂, proveniente de la contaminación durante el proceso de molienda mecánica.

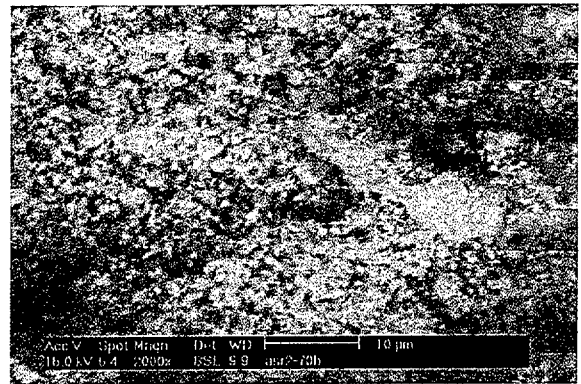
Tabla IV.8-VI.- Porcentaje atómico (%) de las muestras correspondientes a la Serie 5 durante todo el proceso de molienda.

Tiempo Molienda (h)	Elementos	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Zona 4 (%)	Media (%)	Relación atómica Ni:Fe:O
0.25	Ni	20.1	19.9	19.2	19.8	19.8(0.3)	1:2.4:2.0
	Fe	50.7	44.5	46.3	46.5	47.0(2.3)	
	O	42.4	39.8	42.1	33.6	39.5(3.6)	
	Si	0.5	0.8	0.7	0.4	0.6(0.2)	
126	Ni	12.6	12.9	11.7	12.5	12.4(0.4)	1:1.9:4.1
	Fe	24.5	26.3	22.3	23.0	24.0(1.5)	
	O	49.7	47.9	53.3	52.3	50.8(2.2)	
	Si	12.3	12.2	12.4	12.4	12.3(0.08)	
142	Ni	7.2	7.8	6.0	7.5	7.1(0.7)	1:1.9:7.3
	Fe	13.6	15.0	11.8	12.8	13.3(1.2)	
	O	52.0	49.3	56.2	49.0	51.6(2.9)	
	Si	26.4	27.1	25.3	26.8	26.4(0.7)	
178	Ni	3.9	4.5	4.2	4.5	4.3(0.2)	1:1.8:12.4
	Fe	7.2	8.3	7.6	7.9	7.8(0.4)	
	O	54.7	52.0	52.4	53.9	53.3(1.1)	
	Si	33.6	34.4	33.8	34.0	34.0(0.3)	

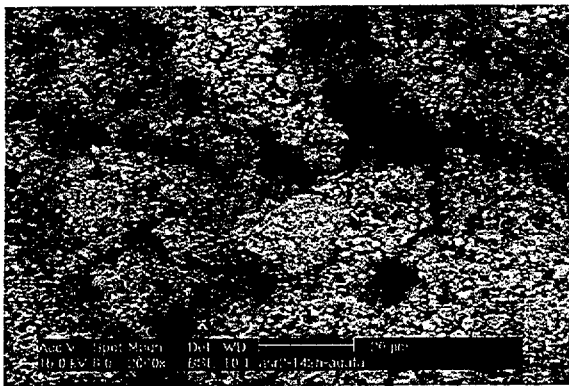
En la Figura IV.8-12 se muestra la contaminación en función del tiempo de molienda para las tres series. Como era de esperar, la contaminación aumenta con el tiempo de molienda, detectándose la presencia de Si desde el inicio del proceso ($t=0.25h$). Comparando las tres condiciones de molienda, se observa como el empleo del molino centrífugo, con altas RM_{b-p} implica mayor contaminación que cuando se emplea menores RM_{b-p} . Al comparar la contaminación que se produce entre el molino centrífugo con altas RM_{b-p} y el molino vibratorio, con bajas RM_{b-p} se observa que no existen grandes diferencias. Esto significa que la energía desarrollada durante la molienda en el molino vibratorio es muy superior a la del molino centrífugo (del orden de cinco veces más). Por lo tanto, desde el punto de vista industrial, resulta recomendable el empleo de molinos vibratorios.



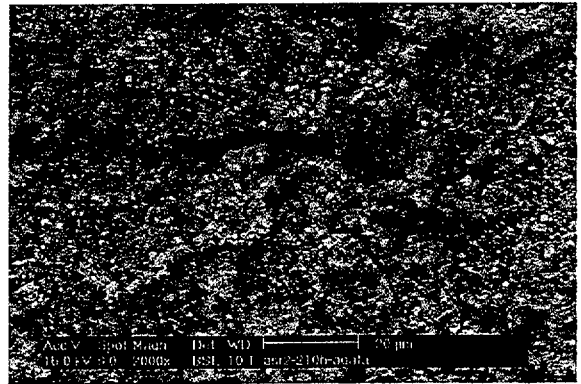
a) 0.25h



b) 70h



c) 142h



d) 210h

Figura IV.8-11.- Micrografías de BSE de muestras correspondientes a la Serie 6 durante el proceso de molienda.

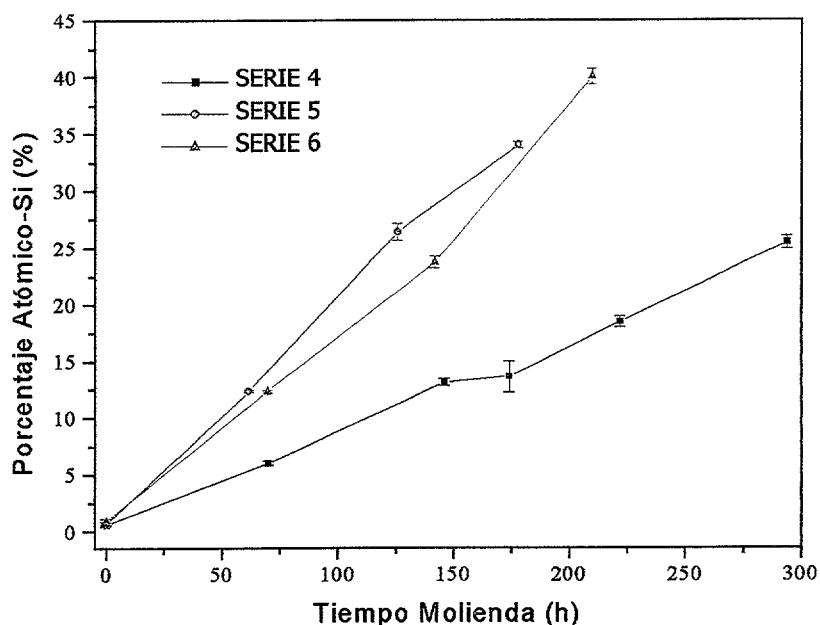


Figura IV.8-12.- Contaminación (en porcentaje atómico) de las tres Series en función del tiempo durante el proceso de molienda para la ferrita de Ni, variando el tipo de molino y la RMB-p.

IV.8.3 Conclusiones Parciales

Las principales conclusiones son:

- * La microscopía electrónica de barrido permite evaluar la morfología de las partículas y de los agregados durante el proceso de molienda. Sin embargo, no permite distinguir las posibles fases existentes como consecuencia de la mezcla íntima a la que están las partículas.
- * Las partículas experimentan cambios en la forma y tamaño, transformándose desde partículas con formas poliédricas a partículas con formas redondeadas.
- * El proceso de molienda resulta ser altamente contaminante. No obstante, el porcentaje de impurezas estimado está sobrevalorado como consecuencia de las características superficiales de la técnica.
- * Se ha cuantificado la presencia de contaminantes provenientes de los útiles de molienda desde tiempos cortos de proceso hasta el final. Se observa como relaciones carga/bolas superiores originan mayores porcentajes de elementos contaminantes, así como el empleo de contenedores de acero inoxidable son más contaminantes que los de ágata

Tabla IV.8-VII.- Porcentaje atómico (%) de los elementos presentes en la Serie 6 durante el proceso de molienda.

Tiempo Molienda (h)	Elementos	Zona 1 (%)	Zona 2 (%)	Zona 3 (%)	Media (%)	Relación atómica Ni:Fe:O
0.25	Ni	17.4	18.4	18.3	18.0(0.4)	1:2.3:2.2
	Fe	39.7	40.0	42.1	40.6(1.0)	
	O	41.1	39.8	38.1	39.7(1.2)	
	Si	1.0	1.1	0.7	0.9(0.2)	
70	Ni	7.8	6.9	7.6	7.4(0.4)	1:2.3:8.6
	Fe	17.5	16.6	17.2	17.1(0.4)	
	O	66.7	62.4	62.7	63.9(2.0)	
	Si	12.2	12.2	12.4	12.3(0.08)	
142	Ni	7.1	10.2	7.5	8.3(1.4)	1:2.2:6.0
	Fe	15.4	20.1	18.2	17.9(1.9)	
	O	54.5	45.9	50.2	50.2(3.5)	
	Si	23.1	23.8	24.3	23.7(0.5)	
210	Ni	2.8	2.6	3.1	2.8(0.2)	1:2.1:18.5
	Fe	5.7	5.7	5.9	5.8(0.09)	
	O	51.7	52.2	50.1	51.3(0.9)	
	Si	39.7	39.3	40.9	40.0(0.7)	

IV.9 Bibliografía

- [120] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crys.*, **2**, (1969) 65.
- [121] M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba *Bol. Soc. Esp. Cerm. Vidrio* **3** (3) (2000) 277.
- [122] S.F. Moustafa, M.B. Morsi, *Mater. Lett.* **34** (1998) 241.
- [123] C.C. Koch, *NanoStruct. Mater* **9**, (1997) 13.
- [124] Wantae Kim, Fumio Saito, *Powder Technology* **114** (2001) 12.
- [125] J. Rodríguez-Carbal, “FULLPROF: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”, Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the Matching Analysis, 127, Tolouse, Francia (1990).
- [126] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, *J. Alloys Compds* **339** (2002) 255.
- [127] D.Basset, P. Matteazzi, F. Miani, *Mater. Sci. Eng. A* **174** (1994) 71.
- [128] Qiwu Zhang, Fumio Saito *J. Alloys Compds* **297** (2000) 99.
- [129] M.E. Rabanal, A. Pina, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba, Proceeding of the 9th International Scientific Conference AMME'2000. Ed. por L.A. Dobrzanski., (2000) 277.
- [130] E. E. Sileo, R. Rotelo, S. E. Jacobo, *Physica B-* (2002) Artículo en impresión.
- [131] A. I. Rykov, Yu T. Pavlukhin and Ya Ya Medikov, *Proc. Indian Natn Sci. Acad.*, **55**, A, No. 5, (1989) 721.
- [132] W. A. Kaczmarek, *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158** (1996) 264.
- [133] Qiwu Zhang, Takao Nakagawa, Fumio Saito, *J. Alloys Compds* **308** (2000), 121.
- [134] S. Wang, J. Ding, Y. Shi, Y.J. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **219** (2000) 206.
- [135] M. .A.A. Elmasry, A. Gaber and E.M. Khater *J. Thermal Anal.*, **47**, (1996) 757.
- [136] B. Guillot, B. B. Domenichini, P. Perriat *Solid State Ionics* **84** (1996) 303.
- [137] Yu. T. Pavlyukhin, Ya. Ya. Medikov, V.V. Boldyrev, *Mat. Res. Bull.*, **18**, (1983) 1317.
- [138] J.A. De Toro, M.A. López de la Torre, R. Saéz Puche, J.M. Riveiro, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** (1999) 243.
- [139] B. Antic, D. Rodic, A.S. Nikolic, Z. Kacarevic-Popovic, Lj. Karanovic, *J. Alloys Compds* **336** (2002) 286.
- [140] M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba “Magnetic Properties of Mg-Ferrites after Milling Process”. Proceeding of the International Conference AMPT'01. (2001)

- [141] J.S.C. Jang and C.C. Koch *J. Mater. Res.*, **5**, No. 5 (1990).
- [142] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, R. Justin Joseyphus, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Chattopadhyay, *J. Magn. Magn. Mater.* **238** (2002) 281.
- [143] S. Enzo, M. Sampoli, G. Cocco, L. Schiffrini and L. Battezzati *Phil. Mag. B* **59**, (1989) 169.
- [144] Y. T. Pavlyukhin, Ya. Ya. Medikov, V.V. Boldyrev *J. Solid State Chemistry* **53**, (1984), 155.
- [145] G.F. Goya, H.R. Rechenberg, J. Z. Jiang, *J. Magn. Magn. Mater.* **218** (2000) 221.
- [146] P.G. Bercoff, H.R. Bertorello, *J. Magn. Magn. Mater.* **205** (1999) 261.
- [147] J. Ding, W.F. Miao, R. Street and P.G. McCormick, *Scripta Materialia* **35**, (1996) 1307.
- [148] J. Smit and H.P.J. Wijn "Ferrites", Philips Tech. Library. Cleaver-Horne Press Ltd. The Netherlands (1959).
- [149] G.K. Joshi, S.A. Deshpande, A.Y. Khot and S.R. Sawant, *Indian J. Phys.* **61A**, (1987) 251.
- [150] N. Rezlescu, E. Rezlescu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (8) 2105-2108 (1996)
- [151] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, *J. Magn. Magn. Mater.* **208** (2000) 13.
- [152] Raul Valenzuela, "Magnetic Ceramic" Cambridge University Press. 1994.
- [153] Kingery, Bowen, Uhlmann "Introduction to Ceramic". Ed. Wiley-Intscience Publications (1998).
- [154] D.J. Fatemi, V.G. Harris, V.M. Browning, J.P. Kirkland, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 6867.
- [155] R.A. McCurrie "Ferromagnetic Materials: Structure and Properties". Ed. Academic Press. (1994).
- [156] Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction", Ed. Addison-Wesley (1978).
- [157] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, *J. Alloys Compds* **308** (2000) 290.
- [158] J. Wang, J. Xue, D. Wan, *Solid State Ionics* **127** (2000) 169.
- [159] V. Sepelak, D. Baabe, F.J. Litterst, K.D. Becker, *Hyperfine Interact* **126** (2000) 143.
- [160] S. Music, D. Balzar, S. Popovic, M. Gotic I. Czako-Nagy, S. Dalipi, *Croatica Chemica Acta* **70(2)** (1997) 719.
- [161] Y. Purushotham, V.D. Reddy, M.B. Reddy, D.R. Sagar, Pran Kishan and P. Venugopal Reddy. *Materials Research Bulletin*, **30** N° 8 (1995) 1015.

- [162] A. Globus, H. Pascard, V. Cagan, Colloque C1, Supplément 4, Tome 38 (1977) C1-163.
- [163] E.M. Mohammed, K.A. Malini, Philip Kurian, M.R. Anantharaman, *Materials Research Bulletin* **37** (2002) 753.
- [164] D.J. Craik, *Magnetic Oxides*, Ed. Wiley, New York, (1975) 676-677.
- [165] P.K. Gallagher and S. St. J. Warne, *Thermochim. Acta*, **43** (1981) 253
- [166] Jianjun Liu, Hongliang He, Xiaogang Jin, Zhengping Hao, Zhuangqi Hu, *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 2357.
- [167] M.D. Marco, X.W. Wang, R.L. Snyder, J. Simmins, S. Bayya, M. White, M.J. Naughton, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6287.
- [168] V.B. Kawade, G.K. Bichile, K.M. Jadhav, *Mater. Lett.* **42** (2000) 33.
- [169] E.W. Gorter, *Nature* **165** (1950) 798.
- [170] Chin-Lin Huang, Egon Matijevic, *Solid State Ionics* **84** (1996) 249.
- [171] T. Sato, T. Iijima, M. Seki, N. Inagaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **65** (1987) 252.
- [172] Qiang-min Wei, Jian-bao Li, Yong-jun Chen, Yong-shen Han, *Materials Chemistry and Physic* **74** (2002) 340.
- [173] Xinyong Li, Gongxuan Lu, Shuben Li, *J. Alloys Compds* **235** (1996) 150.
- [174] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Physical Review B* **54**, N°. 13 (1996) 9288.
- [175] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadavan, HK. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184108.
- [176] J. Ding, W.F. Miao, E. Pirault, R. Street and P.G. McCormick, *J. Alloys Compds* **267** (1998) 199.
- [177] K. Tkacova, V. Sepelak, N. Stevulova, B.B. Boldyrev, *J. Solid State Chemistry* **125**, (1996) 100.
- [178] S.M. Yunus, H.-S. Shim, c.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed, A.K.M. Zakaria, *J. Magn. Magn. Mater.* **241** (2002) 40.
- [179] G.J. Baldha, K.G. Saija, K.B. Modi, H.H. Joshi, R.G. Kulkarni, *Mater. Lett.* **53** (2002) 233.
- [180] V.Sepelák, A. Buchal, K. Tkáčová, K.D. Becker, *Materials Science Forum* 278-281 (1998) 862.
- [181] S. Prasad, N.S. Gajbhiye *J. Alloys Compds* **265** (1998) 87.

- [182] O. Popov, p. Rachev, M. Mikhov, F. Calderon, J.L. Sanchez, F. Leccabue, *J. Magn. Magn. Mater.* **99** (1991) 119.
- [183] O. Popov, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.* **82** (1989) 29.
- [184] C. Suryanarayana “Mechanical alloying and milling”. *Progress in Materials Science* **46**, (2001) 1.

V.- Discusión General

En esta memoria se presentan los aspectos importantes de los procesos de molienda mecánicas, aplicados a dos materiales interesantes desde el punto de vista industrial, las ferritas blandas de Mg y Ni.

Por un lado, la molienda mecánica se emplea como herramienta de fabricación de sólidos inorgánicos y, por otro lado, se emplea para modificar a un sólido cristalino introduciendo defectos en su estructura hasta prácticamente llevarlos al estado amorfo, y así poder estudiar la forma en la que se modifican sus propiedades más importantes, las magnéticas.

En relación con el proceso de mecano-síntesis se eligieron dos reactivos con características tales que permitieron seguir la reacción mediante dos técnicas diferentes: difracción de rayos-X para el reactivo cristalino y análisis termoagrávimétrico para el reactivo amorfo, pero susceptible de descomponerse con pérdida de peso. Desafortunadamente el seguimiento de la reacción es complicado y siempre se ha tenido que realizar de una forma cualitativa. A pesar de ello, el hecho de realizar una gran cantidad de experimentos, variando las condiciones de molienda permite evidenciar el gran número de variables que afecta, en general a los procesos de molienda. Así por ejemplo, las condiciones dependen fuertemente del material a obtener, de tal forma que la obtención de la ferrita de Ni, por este método, es más favorable que en el caso de la ferrita de Mg. Además, también se ha puesto de manifiesto el hecho de que siempre existe un diámetro de bolas óptimo dependiendo del material a obtener ($\phi=20$ mm para MgFe_2O_4 y $\phi=10$ mm para NiFe_2O_4). De forma análoga afecta el tipo de molino y el medio en el que se realiza la molienda (seco o húmedo) y por supuesto, no hay que olvidar la RM_{b-p} .

Otro aspecto a resaltar es el hecho de que es necesario un TDC mínimo para que la reacción de mecano-síntesis se inicie. No pensamos que ésto sea realmente crítico, sobre todo porque ésto se produce a bajos tiempos de molienda. Pero lo que si es importante es que mediante este proceso se activa superficialmente mucho el polvo facilitando reacciones posteriores o incluso disminuyendo la temperatura a la que transcurre el proceso. No en vano esta técnica se emplea habitualmente, para activar los reactivos y facilitar la reacción disminuyendo en muchos casos la temperatura de síntesis.

Por otro lado, sí es verdad que en un principio se planteó este método como alternativo a los convencionales, sin embargo, hay que decir que plantea serios problemas. El principal es la contaminación, sobre todo, teniendo en cuenta que las propiedades magnéticas son muy sensibles a este fenómeno. Este problema se puede resolver parcialmente, empleando útiles de molienda que no afecten demasiado como pudiera ser el ágata. Además también se ha observado que incluso en el mejor de los casos no se alcanza el valor de la magnetización a saturación lo que indica que nunca la reacción es completa, ni se forman fases únicas, sino que en la mayoría de las veces, al final hay mezcla de fases.

En relación con la utilización de la molienda mecánica como método de modificación de las propiedades magnéticas de polvo de ferrita cristalino, previamente preparado, decir que se han obtenido resultados muy interesantes. Por un lado se ha visto como en el caso de la ferrita de Mg, se produce una rápida descomposición, lo que nos impide en parte ver, con los medios utilizados lo que ocurre a nivel de celda unidad. Para bajos tiempos sólo se observa una variación del campo coercitivo en consonancia con la disminución del TDC, mientras que la magnetización a saturación permanece constante, indicando que no se producen cambios en la distribución catiónica durante la molienda. En el caso de altos tiempos es imposible determinar la m_s ya que, bajo las mismas condiciones de medida, no se alcanza la saturación. No se descarta que este aumento pueda ser debido a la formación de nuevas fases magnéticas como Fe_3O_4 o a la creación de nuevas subredes magnéticas.

La ferrita de níquel muestra mayor estabilidad con la molienda no evidenciándose la descomposición hasta altos tiempos de molienda. La variación de las propiedades magnéticas es muy diferente si se compara con la ferrita de magnesio, ya que se producen modificaciones importantes de la magnetización a saturación desde bajos tiempos de molienda, debido a cambios en la distribución catiónica, creación de nuevas subredes magnéticas, etc. Para poder discernir entre estas dos situaciones se requieren otro tipo de experimentos. Probablemente la más adecuada sea la espectroscopia Mössbauer, ya que la excesiva anchura de los picos, sobre todo a altos tiempos, dificultaría el tratamiento de datos de difracción de neutrones. Así pues, y en el caso de confirmarse la primera hipótesis, estaríamos ante un ejemplo más de cómo la molienda mecánica induce transiciones orden-desorden.

Hay que resaltar el hecho de que se presenta un trabajo sistemáticamente extenso donde se ha puesto a punto un sistema de determinación de la temperatura de transición magnética sencillo que permite filtrar numerosas muestras para su posterior caracterización magnética. Además se han comparado diferentes métodos de determinación del TDC donde se ha puesto de manifiesto que la zona donde existe mayor imprecisión corresponde a bajos tiempos de molienda, mientras que para altos tiempos las diferencias son insignificantes.

VI.-Conclusiones

En cada uno de los capítulos de resultados y discusión, se han ido adelantando una serie de conclusiones parciales que afectan a cada uno de los ámbitos estudiados. Ahora en este apartado, se tratarán de resumir las conclusiones generales, que a continuación se detallan:

- ▣ La Mecanosíntesis es una vía de obtención de materiales cerámicos utilizable para la obtención de ferritas blandas con estequiometría MFe_2O_4 con Tamaño de Dominio Cristalino nanométrico con propiedades magnéticas y estructurales modificadas en función de las condiciones externas empleadas durante la molienda.
- ▣ En el Proceso de Mecanosíntesis, las condiciones de molienda (tipo de molino, material de los útiles de molienda, relación carga/bolas, medio seco/húmedo,) resultan altamente influyentes en la evolución de la reacción, observándose comportamientos muy diferentes para cada familia de materiales.
- ▣ Los tiempos requeridos para la obtención de ferrita $NiFe_2O_4$ son 1/25 parte de los necesarios para la obtención de $MgFe_2O_4$ bajo las mismas condiciones de molienda cuando se emplean molinos centrífugos.
- ▣ La reacción de formación de $NiFe_2O_4$ por procesos mecanoquímicos se “inicia” cuando se alcanza un Tamaño de Dominio Cristalino de 15nm, independientemente de las condiciones experimentales (tipo de molino, material de la vasija y bolas, diámetro de bolas, etc....).
- ▣ La reacción de mecanoíntesis puede ser monitorizada de forma cualitativa mediante la utilización conjunta del análisis termogravimétrico y difracción de rayos-X.
- ▣ La técnica de análisis termomagnetométrico se ha demostrado eficaz en la identificación de fases magnéticas y en la determinación de la temperatura de transición magnética en los materiales estudiados, y poder evaluar su variación con el tiempo durante la molienda.
- ▣ La contaminación, en los procesos de mecanoíntesis estudiados, es un parámetro que debe ser tenido en cuenta, ya que influye en los resultados, pero puede ser controlado, optimizado, y en algún caso, empleado a favor de alguna de las propiedades del material.
- ▣ Es posible la obtención de materiales ferrimagnéticos blandos con Tamaño de Dominio Cristalino nanométrico mediante procesos de Molienda Mecánica a partir de



polvos policristalinos preparados mediante reacciones de estado sólido a alta temperatura.

- Mediante la Molienda Mecánica del polvo de ferritas cristalinas, podemos modificar la distribución catiónica de la estructura espinela, modificando las propiedades magnéticas finales.
- El aumento del campo coercitivo observado en las ferritas de MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 durante la molienda mecánica es consecuencia de la disminución del Tamaño de Dominio Cristalino. A altos tiempos de molienda, aparecen fenómenos de cristalización lo que se traduce en disminuciones de la fuerza coercitiva.
- Se ha podido estimar la disminución del Tamaño de Dominio Cristalino mediante tres métodos: Fórmula de Scherrer, Método de Williamson-Hall y programa de ajuste, Rietquan. Los resultados obtenidos son similares a altos tiempos de molienda, y se observan mayores diferencias a bajos tiempos. También se han evaluado las microdeformaciones de red, observándose una relación directa con la relación de masa carga/bolas.

VII.- Trabajo Futuro

La investigación futura sobre el trabajo experimental desarrollado en esta Tesis Doctoral es:

- ▣ Estudiar mediante la microscopía electrónica de transmisión el tamaño de partícula y la microestructura, con objeto de correlacionar TDC obtenidos mediante DRX, y poder determinar el tipo de defectos producidos.
- ▣ Corroborar la distribución catiónica obtenida a partir de las curvas termomagnetométricas mediante Espectroscopia Mössbauer para las muestras molidas de la familia de ferritas MgFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .
- ▣ Estudiar la síntesis de ferritas blandas con estructura espinela, mediante procesos de activación mecánica seguidos de tratamientos térmicos a bajas temperaturas y cortos tiempos. Evaluación de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas y establecer relaciones con la estructura y la distribución catiónica.

VIII.- Anexos

VIII.1 Análisis de la Distribución Catiónica mediante Difracción de Rayos-X.

La medida de las intensidades integradas de los picos de difracción de rayos-X pueden aportar información sobre la distribución de cationes en la estructura espinela de las ferritas^{1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7}.

La ecuación para calcular la intensidad de un máximo de difracción correspondiente a un plano (hkl) es:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 P \frac{1 - \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

donde I_{hkl} es la intensidad, P el factor de multiplicidad, y $(1 - \cos^2 \theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$ es el factor de polarización Lorentziano. El factor de estructura, F, es función del parámetro de oxígeno, u, y de la distribución catiónica, δ , pudiéndose tomar el valor de $u=0.3823$ (para el caso de la espinela de níquel) y $u=0.382$ (para el caso de la espinela de Mg, con $\delta=0.9$).

El grado de inversión o distribución catiónica puede ser estimado mediante diversos criterios:

- Es conocido que para la estructura espinela normal, el factor de estructura del máximo de difracción (220) (que aparece en torno 30.3°) depende exclusivamente de los cationes divalentes que ocupan las posiciones tetraédricas, (A). Mientras que para la distribución inversa, el factor de estructura depende, únicamente, de los cationes trivalentes, que ocupan las posiciones, también tetraédricas (A). Variaciones en la distribución catiónica, implican cambios en el factor de estructura, lo que supondrían cambios en la intensidad de la reflexión.
- Considerando el plano (400), para la estructura espinela normal, el factor de estructura depende de los cationes divalentes que ocupan las posiciones tetraédricas, como de los iones trivalentes que ocupan las posiciones octaédricas. En la espinela inversa, el factor de estructura, únicamente depende de los iones divalentes que están ocupando las posiciones octaédricas (B).

$$F_{400}^D = 4f_o - f_{M^{2+}} + 2f_{Fe^{3+}}$$
$$F_{400}^I = 4f_o + f_{M^{2+}}$$
$$F_{220}^D = f_{M^{2+}}$$
$$F_{220}^I = f_{Fe^{3+}}$$

Los factores de difusión atómicos⁸ correspondientes a los cationes implicados en ambas ferritas aparecen reflejados en la Tabla VIII.1-I.

Es evidente que en el caso de espinelas mixtas, es más difícil evaluar la variación de distribución catiónica en la estructura, ya que en los planos citados existen ambos cationes, aunque variará la proporción de éstos.

Tabla VIII.1-I.- Factores de difusión atómicos de los cationes Mg, Fe y Ni.

	sinθ/λ _{α1}		
	0.3	0.4	0.5
Mg	7.3	5.9	4.8
Fe	15.6	13.3	11.6
Ni	17.2	14.6	12.7

λ_{α1}=1.5406Å.

El valor de 0.3 debe tenerse en cuenta para la reflexión (220)

El valor de 0.4 debe tenerse en cuenta para la reflexión (222)

El valor de 0.5 debe tenerse en cuenta para la reflexión (400)

En base a la calidad de todos los difractogramas que se han registrado durante la evolución de la molienda mecánica, se ha elegido, para la evaluación de los posibles cambios en la distribución catiónica, las intensidades integradas de los máximos de difracción correspondientes a los planos (220) y (440).

Se debe observar como al disminuir el grado de inversión en la espinela, debe disminuir la intensidad integrada del máximo de difracción (220) y debe observarse un aumento en la intensidad del máximo de difracción (440)

No obstante, la variación de la distribución catiónica en el caso de la ferrita de níquel es más difícil de evaluar mediante difracción de rayos-X, dada la poca diferencia existente entre los factores de difusión atómicos entre el hierro y el níquel.

Referencias

- ¹ V.Sepelák, A. Buchal, K. Tkáčová, K.D. Becker, *Materials Science Forum* 278-281 (1998) 862.
- ² Raúl Valenzuela “*Magnetic Ceramics*”. Cambridge University Press. 1994. (Cap. 1.- Introduction, pag 8).
- ³ H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-Ray diffraction Procedures*. John Wiley&Sons. New York, 1974
- ⁴ G.K. Joshi, S.A. Deshpande, A.Y. Khot, S.R. Sawant *Indian J. Phys.* 61A (1987) 251
- ⁵ A. Michel “*Phénomènes Magnétiques et Structure*”. Masson et C^{ie}, (1966)
- ⁶ K. Takcova, V. Sepelak, Stevulova, V.V. Boldyrev *J. Solid State Chemistry* 123 (1996) 100
- ⁷ V.B. Kawade, G.K. Bichile, K.M. Jadhav *Materials Letters* 42 (2000) 33
- ⁸ Cullity. “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Ed. Addison-Wesley (1978)., .Apendice XII, (1978)

VIII.2 Diagramas de Difracción

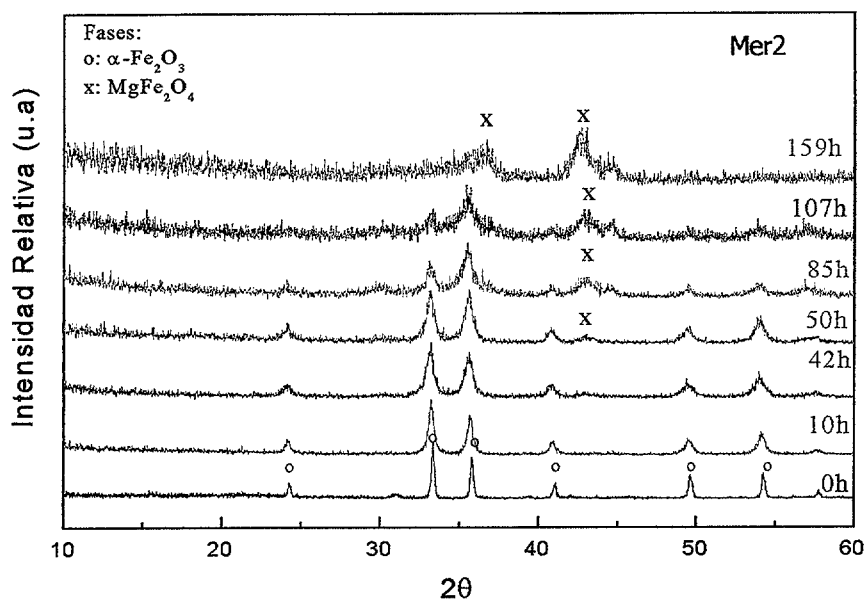


Figura-Anexo- VIII.2-1.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecano-síntesis (molino centrífugo, $\phi=20$ mm., contenedor y bolas de acero inox., $\text{RM}_{b-p}=20:1$) para MgFe_2O_4 . Después de 50h se observa la aparición de un nuevo pico ($2\theta=43^\circ$), correspondiente a la reflexión (400) del MgFe_2O_4 .

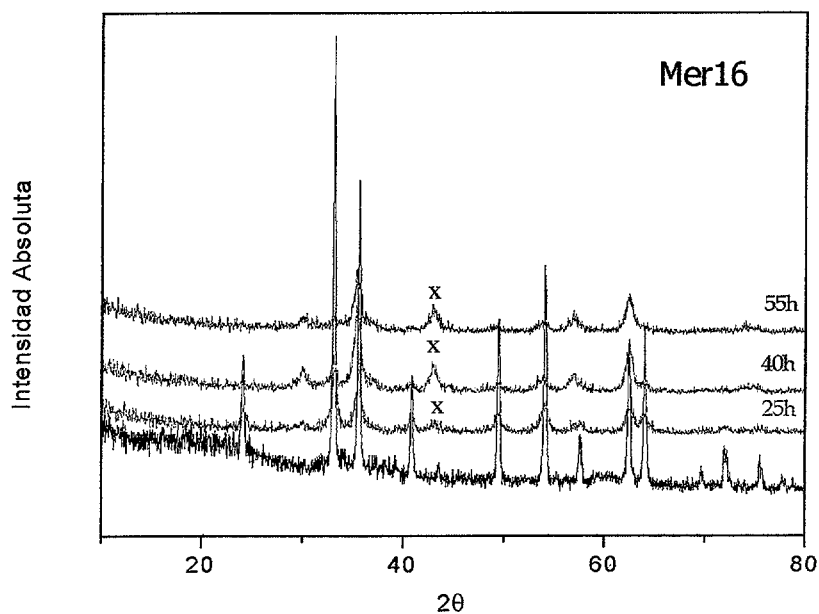


Figura-Anexo- VIII.2-2.- Evolución de los patrones de difracción para la mecano-síntesis de la ferrita de magnesio. Se ha utilizado molino centrífugo ($\phi=20$ mm., $\text{RM}_{b-p}=40:1$, contenedor y bolas de acero inoxidable). Pasadas 25h, aparece el máximo de difracción ($2\theta=43^\circ$), correspondiente a la reflexión (400) de MgFe_2O_4 .

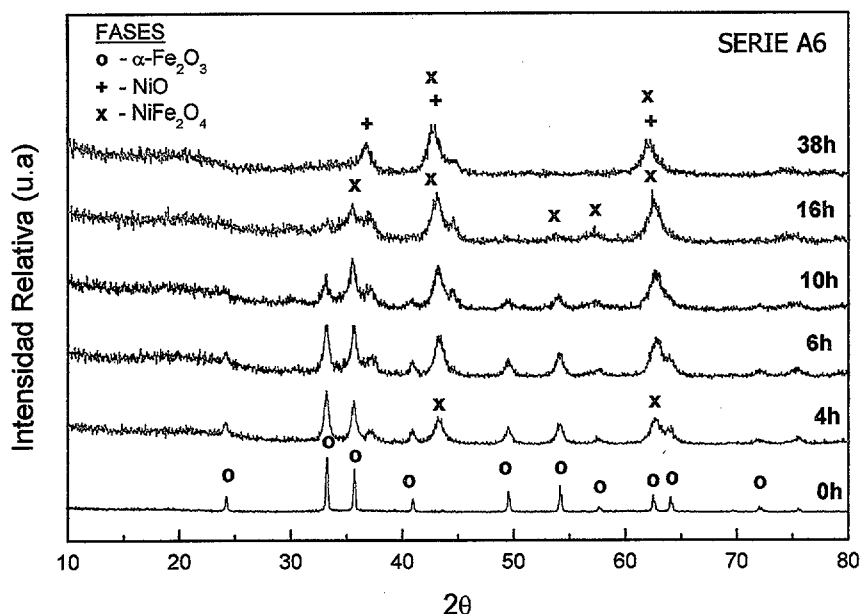


Figura-Anexo- VIII.2-3.- Evolución de los patrones de difracción de rayos-X durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie A6 para la obtención de NiFe_2O_4 . Durante el proceso de mecano-síntesis después de 4h se observa la aparición de nuevos máximos de difracción, el correspondiente a NiFe_2O_4 ($2\theta=43^\circ$), y el correspondiente a NiO ($2\theta=37.2^\circ$) debido a una posible descomposición del hidroxicarbonato de níquel. Al final del proceso, únicamente identifican los máximos de difracción correspondientes al NiFe_2O_4 y NiO.

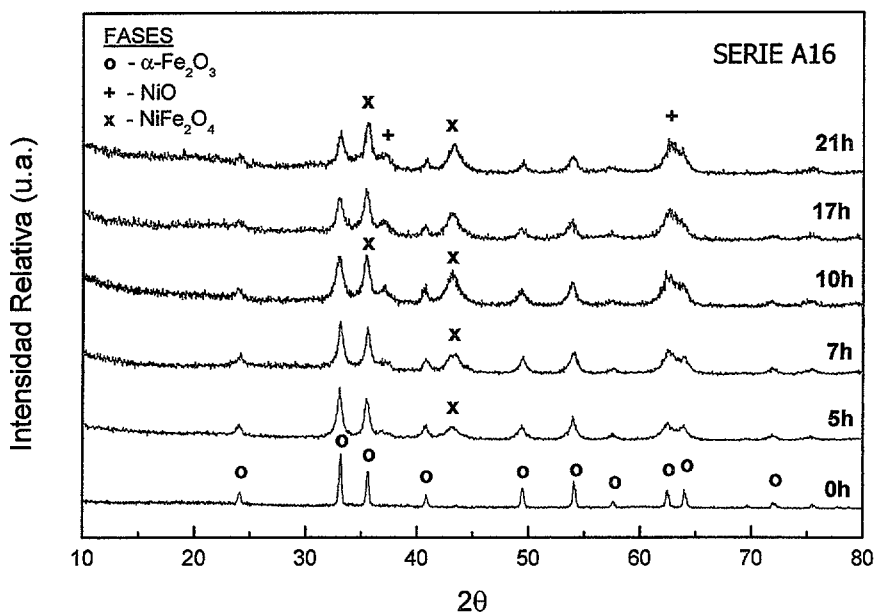


Figura-Anexo- VIII.2-4.- Influencia del proceso de mecano-síntesis para la obtención de la ferrita de níquel. Se observa como después de 5h aparece un nuevo máximo de difracción ($2\theta=43^\circ$) correspondiente a NiFe_2O_4 . Después de 10h de proceso se igualan las intensidades de las reflexiones $2\theta=33^\circ$ y 35.5° .

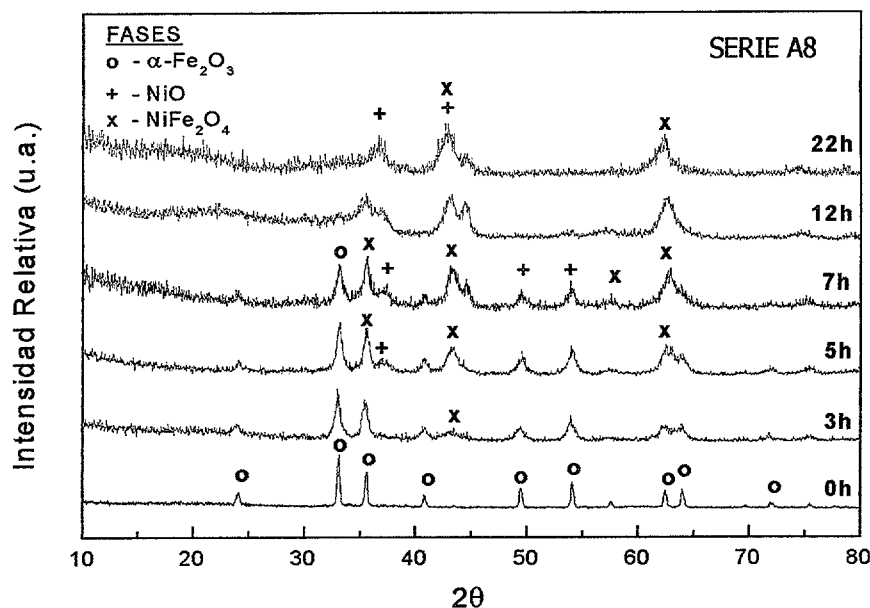


Figura-Anexo- VIII.2-5.- Difractogramas para la obtención de NiFe_2O_4 durante el proceso de mecanosíntesis para la Serie A8. La formación de NiFe_2O_4 ocurre después de 3h, debido a la aparición del máximo de difracción $2\theta=43^\circ$. La presencia de NiO se detecta después de 5h de proceso.

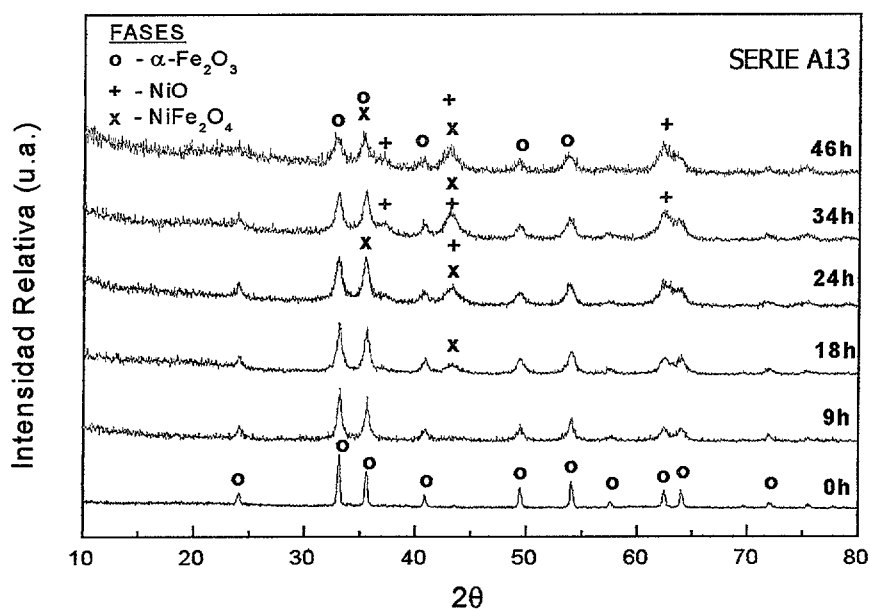


Figura-Anexo- VIII.2-6.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecanosíntesis de la ferrita NiFe_2O_4 mediante un molino centrífugo ($\phi_{\text{bolas}}=2.5$ mm, $\text{RM}_{\text{b.}}$ $\phi=40:1$, contenedor y bolas de acero-inoxidable). La aparición de una nueva reflexión ($2\theta=43^\circ$) nos indica la formación de NiFe_2O_4 . Después de 24h, se igualan los máximos de difracción de 33° y 35° . Las fases presentes después de 46h son: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 y NiO.

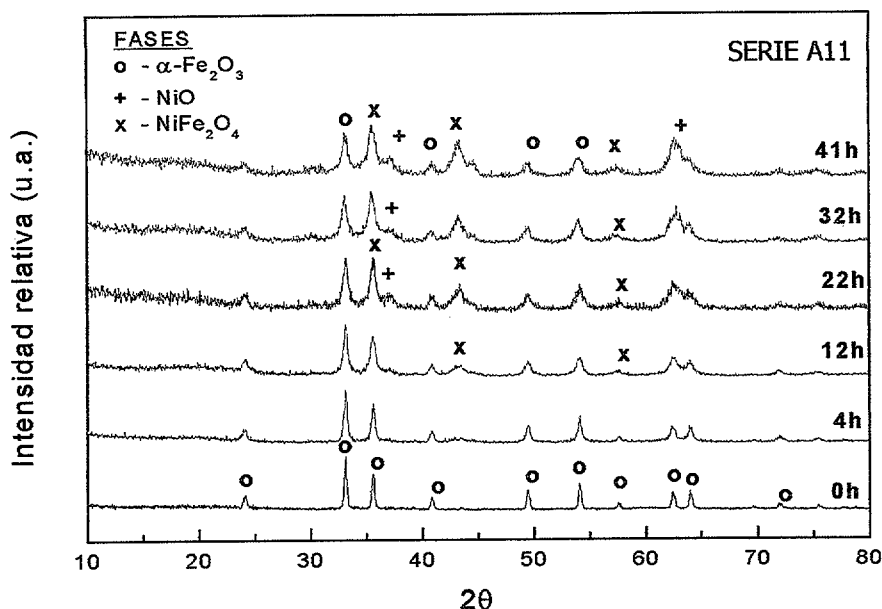


Figura-Anexo- VIII.2-7.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecano-síntesis para la obtención de NiFe_2O_4 , mediante molino centrífugo ($\phi_{\text{bolas}}=20.0$ mm, $\text{RM}_{\text{b-p}}=40:1$, contenedor y bolas de acero inoxidable).

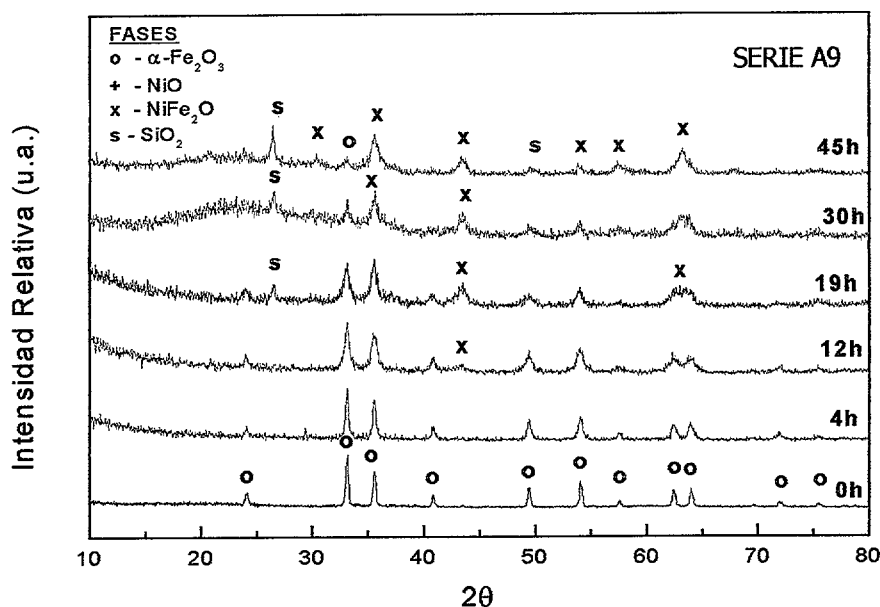


Figura-Anexo- VIII.2-8.- Evolución de los máximos de difracción durante el proceso de mecano-síntesis que se ha realizado en molino vibratorio. Después de 12h, se observa la presencia de un nuevo pico ($2\theta=43^\circ$) correspondiente a NiFe_2O_4 . Se observa la presencia de máximos correspondientes a " SiO_2 ", debido a la contaminación durante el proceso de mecano-síntesis, después de 19h. Al final del proceso, no se detecta máximos de difracción correspondientes a NiO.

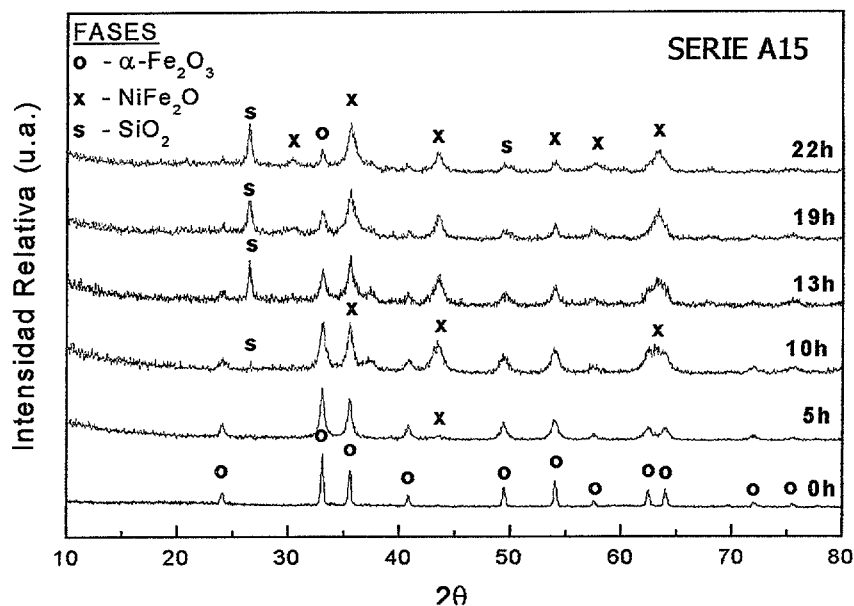


Figura-Anexo- VIII.2-9.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecanosíntesis en molino vibratorio. Después de 5h, se observa la aparición de un nuevo pico, correspondiente a NiFe_2O_4 . A las 10h se igualan los máximos de difracción $2\theta=33$ y 35.5° . La aparición de máximos de difracción correspondientes a SiO_2 se observan a 10h de proceso.

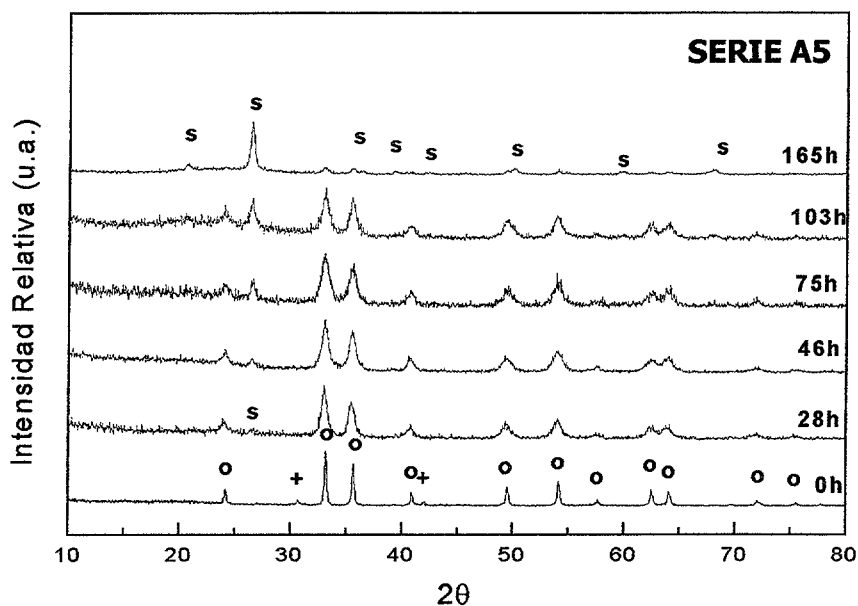


Figura-Anexo- VIII.2-10.- Evolución de los patrones de difracción de rayos-X durante el proceso de mecanosíntesis para la ferrita de MgFe_2O_4 para la serie A5 realizada en el molino vibratorio con bolas y contenedor de ágata.

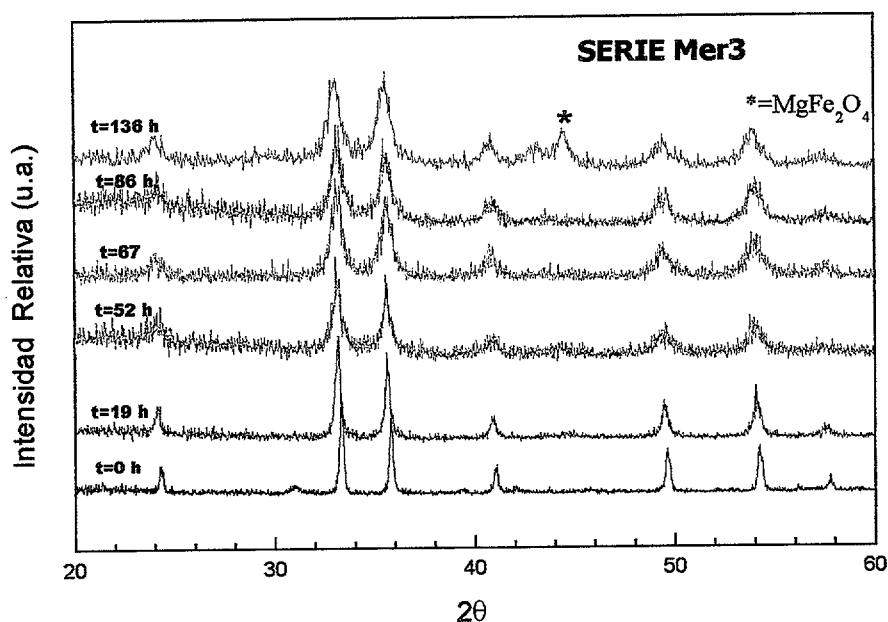


Figura-Anexo- VIII.2-11.- Evolución de los patrones de difracción de rayos-X durante el proceso de mecano-síntesis para la Serie Mer3, en medio húmedo (25ml de tolueno) con vasija y bolas de acero inoxidable y molino centrífugo. Se observa después de 136h la aparición de la reflexión de 43° correspondiente a la ferrita MgFe_2O_4 .

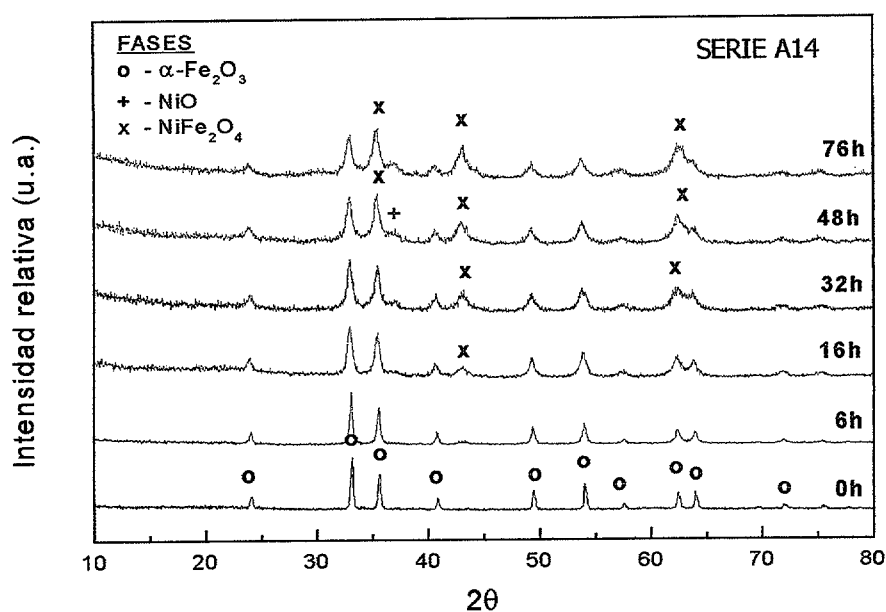


Figura-Anexo- VIII.2-12.- Evolución de los patrones de difracción durante el proceso de mecano-síntesis. A 16h aparece un nuevo máximo a $2\theta=43^\circ$, correspondiente a NiFe_2O_4 .

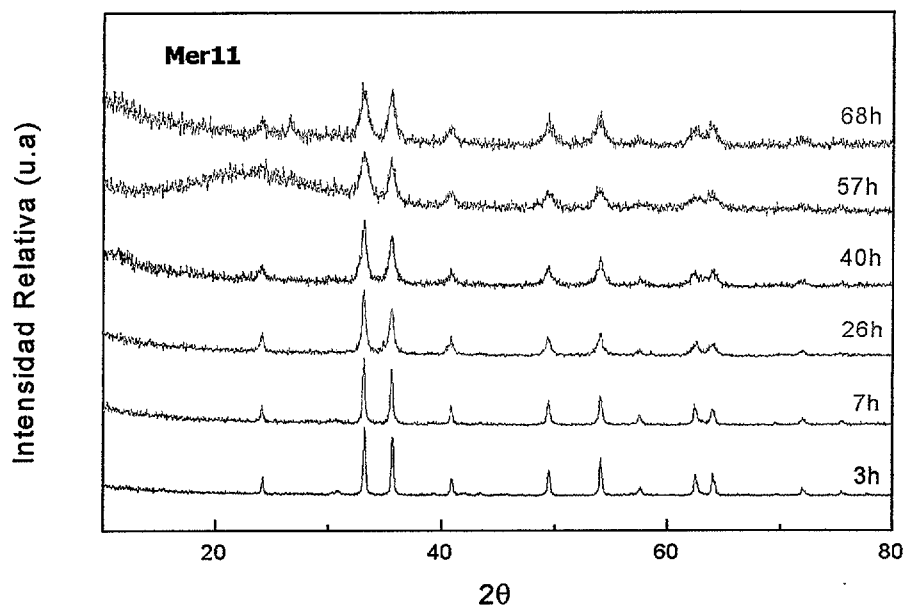


Figura-Anexo- VIII.2-13.- Evolución de los patrones de difracción de rayos-X durante el proceso de mecano-síntesis para la serie Mer11 (MgFe_2O_4) realizada con contenedor y bolas de ágata en un molino vibratorio.

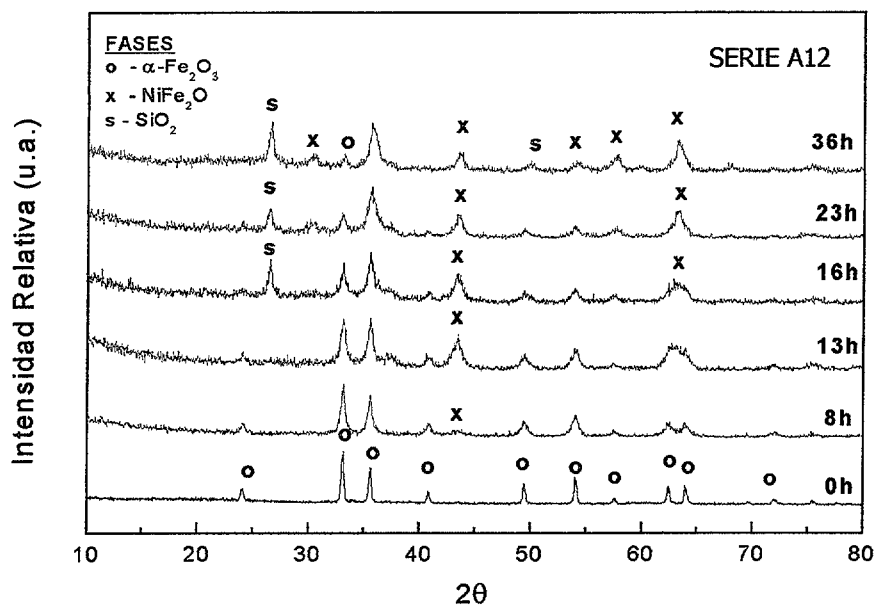


Figura-Anexo- VIII.2-14.- Evolución de los difractogramas durante el proceso de mecano-síntesis. Después de 8h, se observa la presencia de una nueva reflexión correspondiente a NiFe_2O_4 . A las 13h, se igualan los máximos de difracción $2\theta=33^\circ$ y 35.5° . la presencia de impurezas, debidas a la contaminación se detectan después de 16h. Al final del proceso, se detectan máximos de difracción correspondientes a NiFe_2O_4 , " SiO_2 " y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

VIII.3 Evolución de las Curvas Termogravimétricas

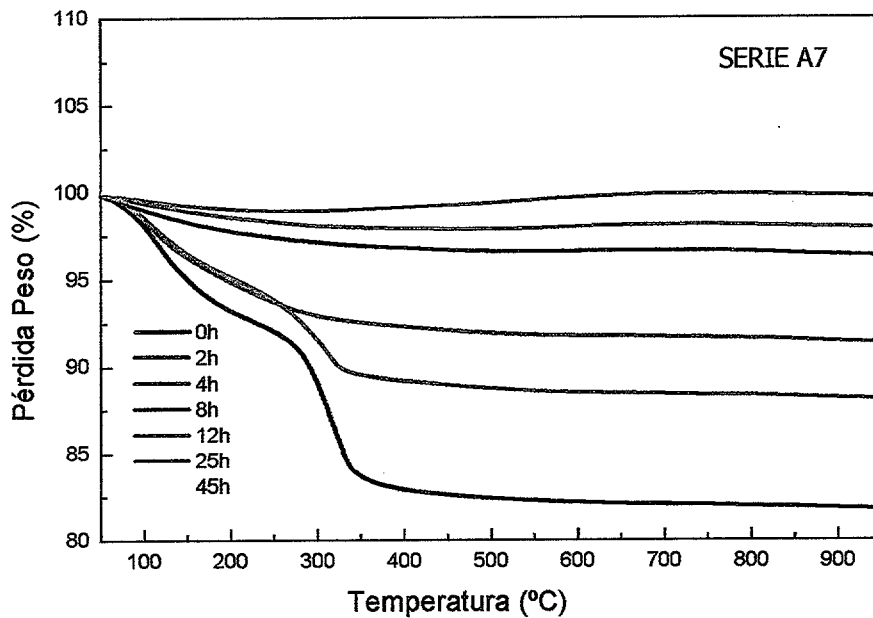


Figura-Anexo- VIII.3-1.- Evolución de las curvas gravimétricas para la Serie A7, para la síntesis de NiFe_2O_4 con un molino centrífugo y una $\text{RM}_{b-p}=30:1$ con bolas y vasija de acero inoxidable y $\phi=10\text{mm}$.

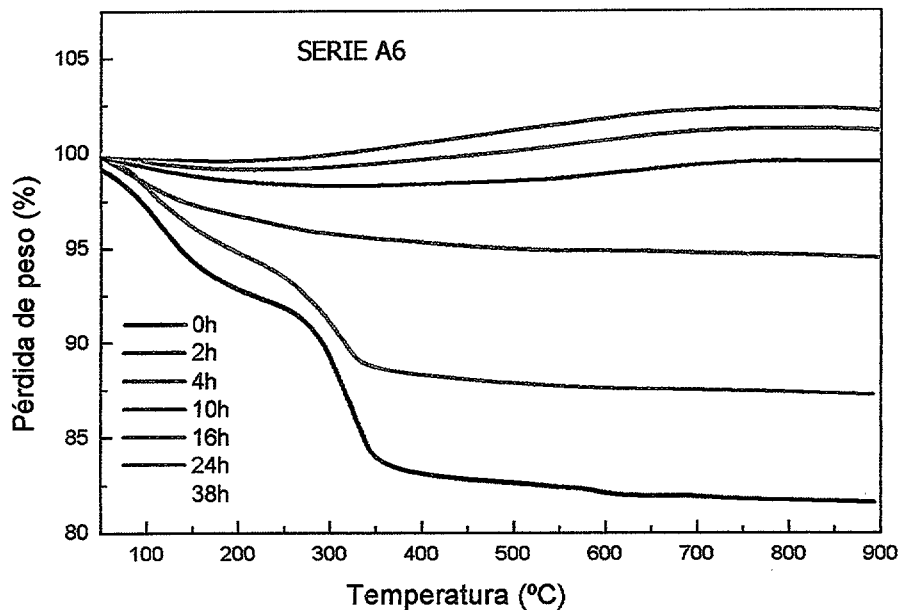


Figura-Anexo- VIII.3-2.- Evolución de las curvas gravimétricas para la Serie A6, para la síntesis de NiFe_2O_4 con un molino centrífugo y una $\text{RM}_{b-p}=40:1$ con útiles de molienda de acero inoxidable y $\phi=10\text{mm}$.

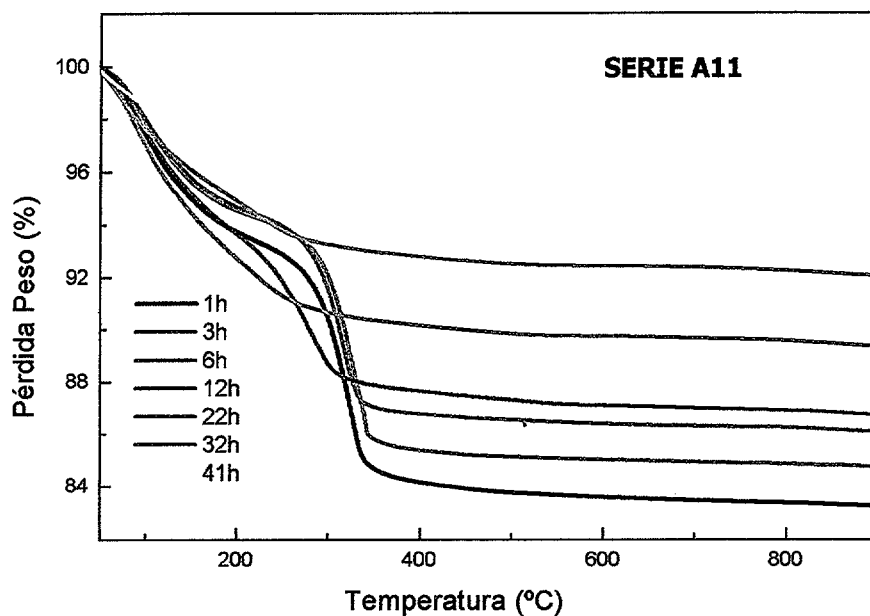


Figura-Anexo- VIII.3-3.- Evolución de las curvas gravimétricas para la Serie A11, para la síntesis de NiFe_2O_4 con un molino centrífugo y una $\text{RM}_{b-p}=40:1$ con bolas y vasija de acero inoxidable y $\phi=20\text{mm}$.

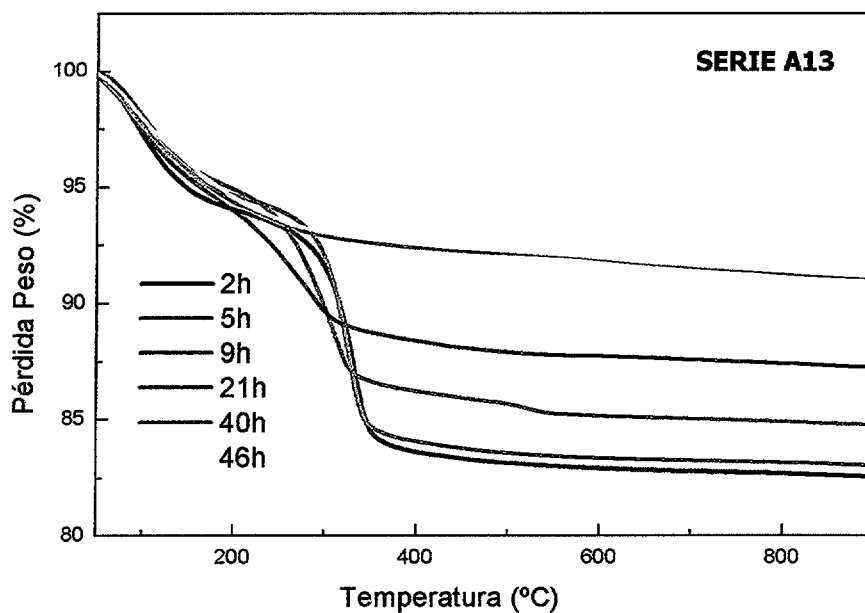


Figura-Anexo- VIII.3-4.- Evolución de las curvas gravimétricas para la Serie A13, para la síntesis de NiFe_2O_4 con un molino centrífugo y una $\text{RM}_{b-p}=40:1$ con bolas y vasija de acero inoxidable y $\phi=2.5\text{mm}$.

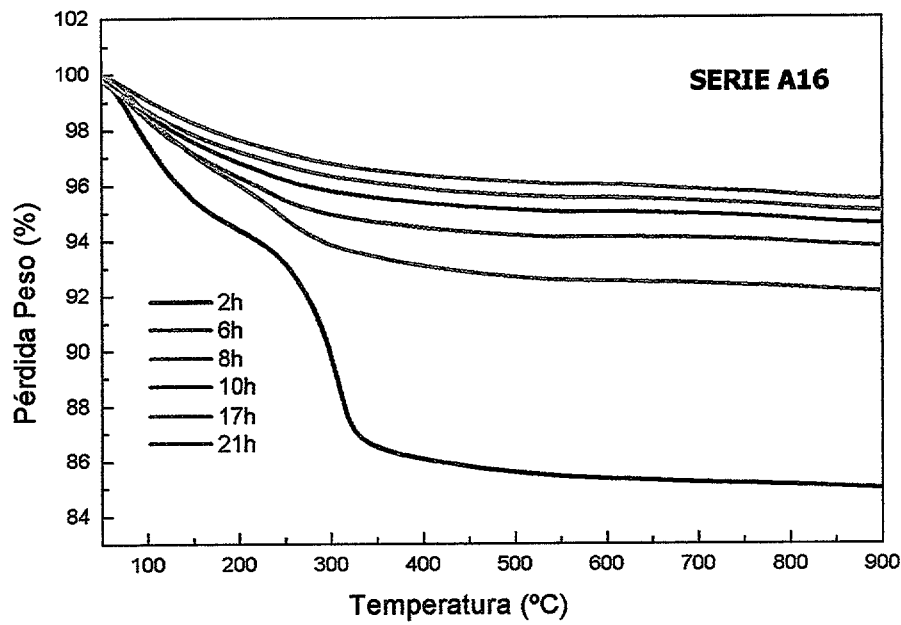


Figura-Anexo- VIII.3-5.- Evolución de las curvas gravimétricas para la Serie A16, para la síntesis de NiFe_2O_4 con un molino centrífugo y una $\text{RM}_{b-p}=40:1$ con bolas y vasija de acero inoxidable y $\phi=5.0$ mm.

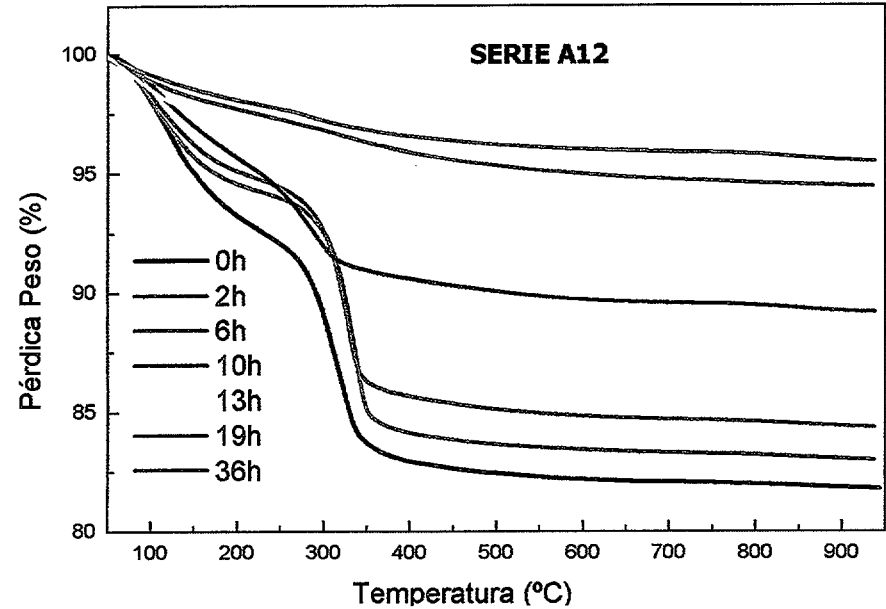


Figura-Anexo- VIII.3-6.- Evolución de las curvas gravimétricas para la Serie A12, para la síntesis de NiFe_2O_4 con un molino vibratorio y una $\text{RM}_{b-p}=8:1$ con bolas y vasija de ágata y $\phi=10.0$ mm.

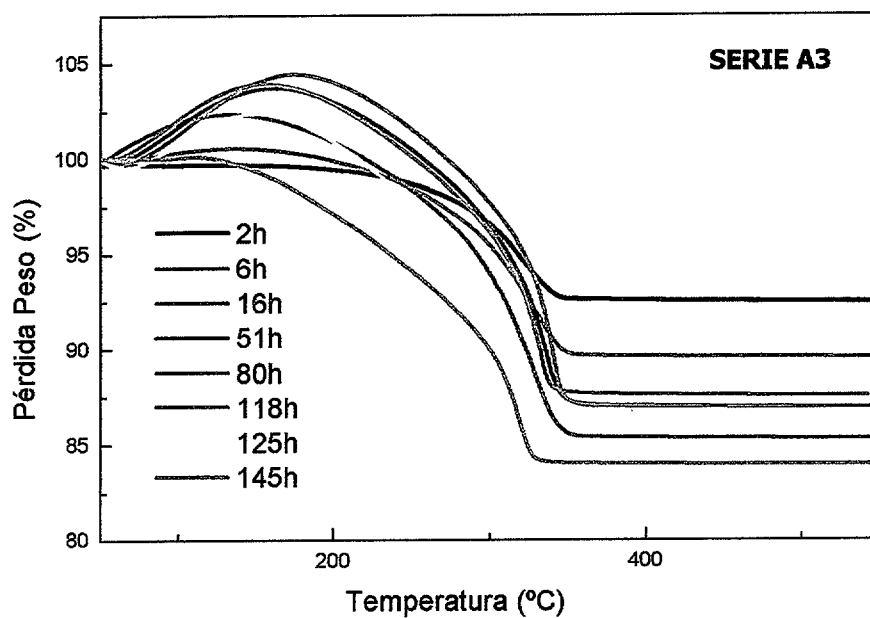


Figura-Anexo- VIII.3-7.- Evolución de las curvas gravimétricas para la Serie A3, para la síntesis de MgFe_2O_4 con un molino centrífugo y una $\text{RM}_{b-p}=40:1$ con bolas y vasija de acero inoxidable y $\phi=10.0$ mm.

VIII.4 Curvas de Histéresis

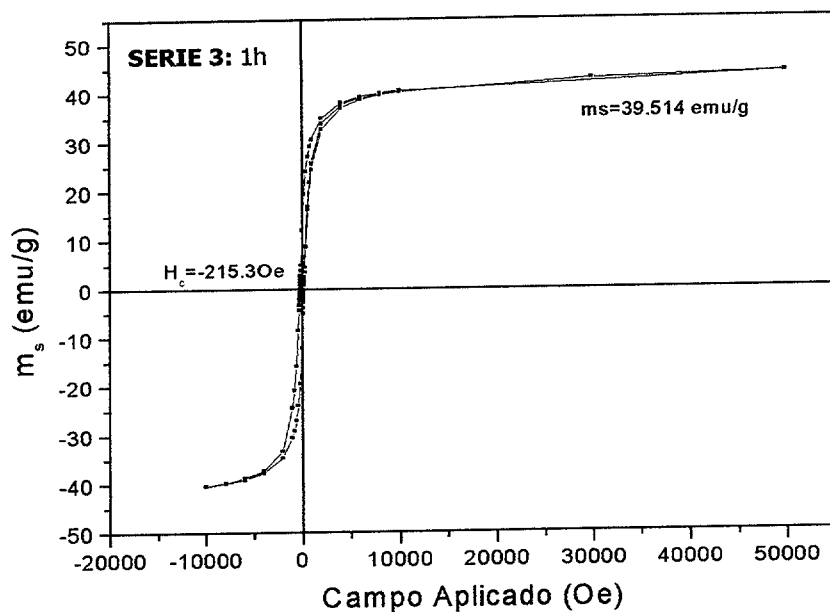


Figura-Anexo- VIII.4-1.- Curva de Histéresis, a 5K, para la Serie 3 después de 1h de molienda. Los valores obtenidos para la m_s y el H_c son 39.51 y -215.3 emu/g y Oe, respectivamente.

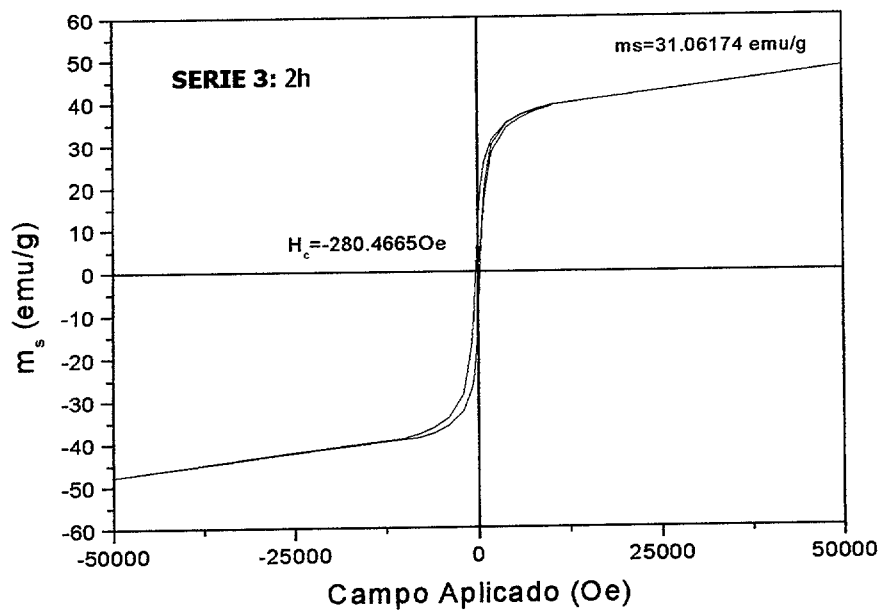


Figura-Anexo- VIII.4-2.- Curva de Histéresis, a 5K, para la Serie 3 después de 2h de molienda. Los valores obtenidos para la m_s y el H_c son 31.06 y -280.47 emu/g y Oe, respectivamente.

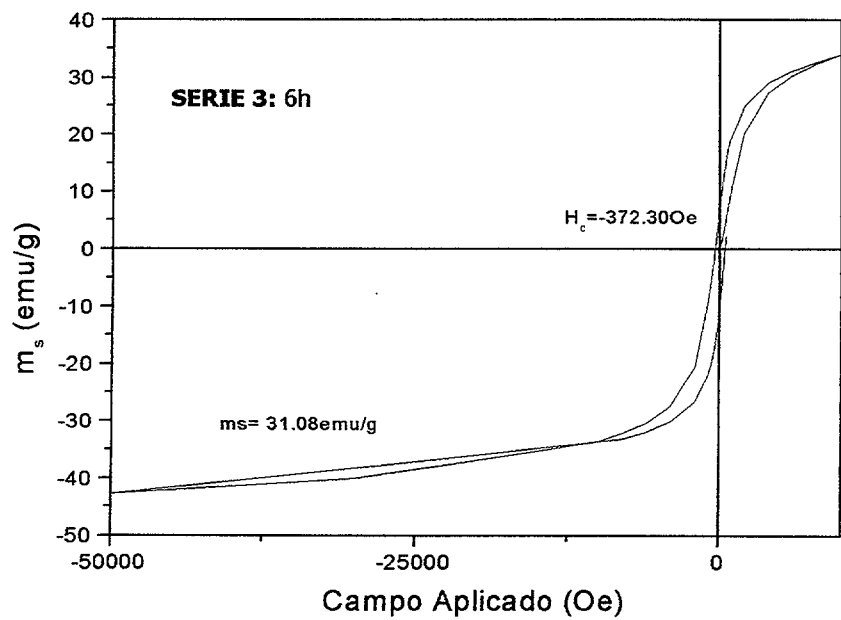


Figura-Anexo- VIII.4-3.- Curva de Histéresis, a 5K, para la Serie 3 después de 6h de molienda. Los valores obtenidos para la m_s y el H_C son 31.08 y -372.30 emu/g y Oe, respectivamente.

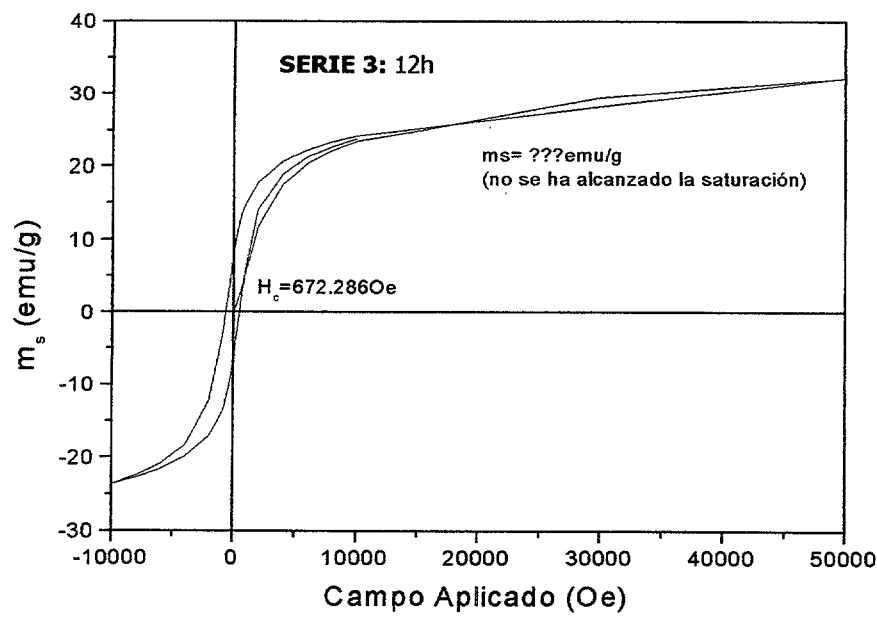


Figura-Anexo- VIII.4-4.- Curva de Histéresis, a 5K, para la Serie 3 después de 12h de molienda. El valor obtenido para el H_C es -672.29 Oe, mientras que es imposible determinar la m_s ya que no se alcanza la saturación.

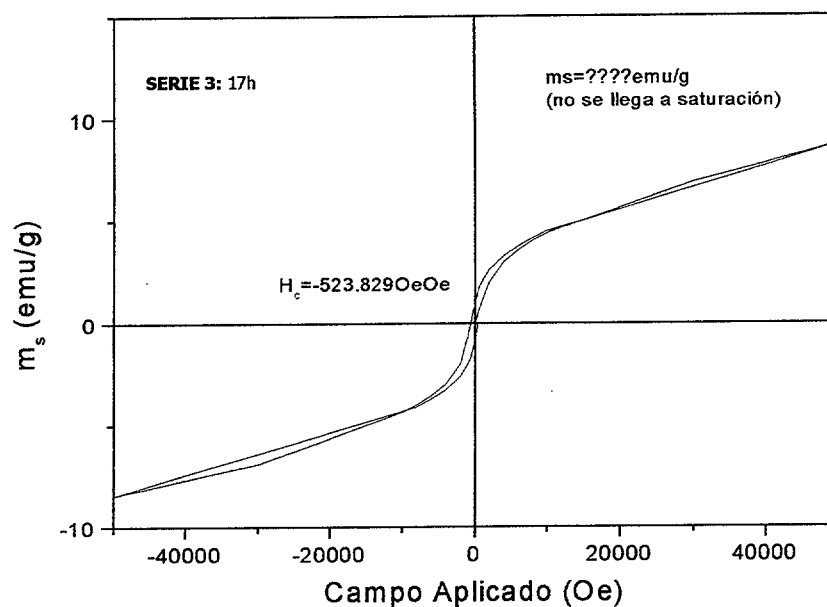


Figura-Anexo- VIII.4-5.- Curva de Histéresis, a 5K, para la Serie 3 después de 17h de molienda. El valor obtenido para el H_c es -523.83 Oe , mientras que es imposible determinar la m_s ya que no se alcanza la saturación.

